

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

***Otimização de Células de Combustível com Alimentação
Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis***

Tese de Mestrado desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação na Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Ana Filipa Ferreira Barros

Orientador: Doutora Alexandra Maria Pinheiro da Silva Ferreira Rodrigues Pinto

Professor Associado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

Co-orientador: Doutora Vânia Sofia Brochado de Oliveira

Investigador de Pós-Doutoramento no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

**Departamento de Engenharia Química
Laboratório E206 – CEFT: Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte**

Porto, Julho de 2014

Aos meus pais,

À minha irmã.

“Eu sei que não sou nada e que talvez nunca tenha tudo.
Aparte isso, eu tenho em mim todos os sonhos do mundo.”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Seria impossível enumerar todas as pessoas que me apoiaram ao longo de toda a minha carreira acadêmica e que sempre me ajudaram e estiveram lá nos momentos chave. No entanto, há um grupo de pessoas que pelas mais variadas razões não posso deixar de destacar e agradecer do fundo do coração, pois sem elas não teria conseguido tudo o que até hoje consegui.

Aos meus pais, pelo seu apoio incondicional e pelo carinho, amor e afeto que me fizeram acordar todos os dias e encarar a vida com o objetivo de os deixar orgulhosos e de os compensar futuramente por tudo o que fizeram e fazem por mim. Sem eles, definitivamente a realização desta dissertação não seria possível.

À minha irmã, o meu braço direito e fonte de inspiração, cujas palavras de motivação e incentivo me fazem acreditar que sou capaz de alcançar tudo aquilo que me propuser fazer.

À Professora Doutora Alexandra Pinto por tornar possível a realização desta tese e pela orientação científica preciosa e à Doutora Vânia Oliveira pela extrema disponibilidade, simpatia e orientação que sempre disponibilizou, constituindo um apoio fundamental para que pudesse executar esta dissertação.

A todos os meus amigos que mesmo nos momentos mais difíceis me fizeram sorrir e encarar tudo com mais calma e leveza e que sempre me fizeram acreditar nas minhas capacidades e me encorajaram sempre a prosseguir.

Um agradecimento em particular à Patrícia Casa Branca e Joana Bartolomeu pelo lugar que ocupam na minha vida e pelo suporte que são para mim e por estarem comigo em tudo, do início ao fim.

A TODOS, o meu MUITO OBRIGADO!

Resumo

Devido ao aumento do consumo energético em todo o mundo, nos dias que correm, surge a necessidade de se desenvolverem novas tecnologias de produção de energia simples, eficazes e com o mínimo impacte ambiental. As células de combustível preenchem todos esses requisitos, sendo que, dentro desta tecnologia uma das consideradas mais promissoras para as aplicações portáteis, e que são abordadas nesta dissertação, são as DEFC, células de combustível de etanol direto.

Assim, os objetivos principais deste trabalho são estudar a influência das condições operatórias (concentração de etanol) bem como dos parâmetros configuracionais no desempenho da célula, com vista à sua otimização.

Para tal, foram realizados diversos testes eletroquímicos com uma DEFC com alimentação passiva e com uma área de 25 cm², à temperatura ambiente, nos quais se variaram diversos parâmetros configuracionais e operacionais a fim de verificar o efeito de cada um no desempenho da célula e ao mesmo tempo selecionar quais os materiais e respetivas características que garantem melhores resultados. Como ainda não existem no mercado membranas específicas para operar com etanol, nesta dissertação foram também abordadas técnicas de elaboração de membranas e respetiva deposição do catalisador. Deste modo, os parâmetros testados foram: efeito da preparação da membrana, efeito da deposição do catalisador, efeito da concentração de etanol, efeito da espessura da camada de difusão (GDL) do ânodo, efeito da espessura da membrana, efeito do metal usado como catalisador no ânodo, efeito da carga de catalisador do cátodo e efeito da percentagem de catalisador no ânodo.

Através da análise dos resultados obtidos foi possível concluir que a utilização de membranas e camadas de difusão com maior espessura (Nafion 117 e tecido de carbono (CC) mais grosso, respectivamente) garantem melhores desempenhos da célula, uma vez que reduzem significativamente o atravessamento de etanol através da membrana. Também a aplicação de cargas maiores de catalisador no ânodo e no cátodo permitem atingir níveis de potência mais elevados devido ao aumento de sítios ativos disponíveis para a eletro-oxidação do etanol e do oxigénio. Os melhores desempenhos da célula foram atingidos operando com uma concentração de etanol de 2M e com o catalisador bimetálico Pt-Ru/CB no ânodo. Das técnicas utilizadas para elaboração das membranas, a que se revelou mais eficaz e que permitiu obter valores de potência da célula mais elevados foi a técnica de deposição por *spray*. O mesmo se verificou quando se realizou a deposição do catalisador na GDL comparativamente com a deposição na membrana.

Os resultados obtidos são de relevância e permitem sugerir novas configurações para as DEFC, por forma a otimizar o seu desempenho. No entanto os custos dos materiais devem ser tidos em consideração para posterior comercialização destas células.

Palavras-chave: célula de combustível de etanol direto com alimentação passiva, *crossover* de etanol, eletro-oxidação do etanol, configuração da célula, desempenho da célula, aplicações portáteis.

Abstract

Due to the worldwide increase in energy consumption in the last years, there is a need to develop new sources of energy that are simpler, have high efficiency and produce minimal environmental impact. Fuel cells meet all these requirements, particularly DEFC, Direct Ethanol Fuel Cells, which are considered as one of the most promising ones, for portable applications, and therefore are approached in this thesis. However, there are still some difficulties to overcome before their commercialization.

Therefore, the main objective of this work is to study the effect of operational conditions (ethanol concentration) and design parameters on the fuel cell performance, towards its optimization.

To achieve that, various electrochemical tests with a passive feed DEFC with a 25 cm² active area were carried out at room temperature, in which different configurational and operational parameters were tested in order to verify the effect of each one on the performance of the fuel cell, allowing the selection of which materials and their characteristics guarantee better results. This dissertation also addressed the technical preparation of membranes and the deposition of the catalyst because at the moment aren't available in the market membranes for DEFC. Thus, the parameters tested were: the effect of membrane preparation, the effect of the catalyst deposition, the effect of ethanol concentration, the effect of the diffusion layer (GDL) thickness on the anode, the effect of membrane thickness, the effect of the metal used as a catalyst in the anode, the effect of the cathode catalyst loading and the effect of the catalyst percentage on the anode.

By analyzing the results it can be concluded that the use of thicker membranes and diffusion layers (Nafion 117 and thicker carbon cloth (CC), respectively) ensures a better fuel cell performance, since it significantly reduces the ethanol crossover. Also the application of higher catalyst loadings on the anode and cathode side enable to achieve higher power densities due to the increase of the active sites available for ethanol and oxygen electro-oxidation. Also operating with a 2M concentration of ethanol and with the bimetallic catalyst Pt-Ru/CB on the anode allowed to achieve better fuel cell performances. Within the techniques used to prepare the membranes, the spray deposition technique proved to be the most effective one allowing to obtain higher power densities. The same happened when the catalyst deposition was carried out in the GDL and not directly on the membrane.

The results presented in this work are relevant for the design, optimization and operation of DEFC and allows their optimization. However material costs should be taken into account so that the commercialization of this type of fuel cells can be possible.

Key-words: passive direct ethanol fuel cell, ethanol crossover, ethanol eletro-oxidation, fuel cell design, fuel cell performance, portable applications.

ÍNDICE

1. MOTIVAÇÃO, OBJECTIVOS E ESTRUTURA DA TESE.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	3
2.1 Células de Combustível	3
2.1.1 O que são as células de combustível e quais os seus princípios de funcionamento.....	3
2.1.2 Contextualização histórica das células de combustível e a sua evolução	6
2.1.3 Aplicabilidade das células de combustível no quotidiano	7
2.1.4 Tipos de células de combustível existentes.....	8
2.1.4 Vantagens e desvantagens.....	12
3. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO (DEFC)	13
3.1 DEFC com Alimentação Passiva.....	14
3.2 Fundamentos das DEFC.....	15
3.2.1 Constituintes de uma DEFC.....	16
3.2.2 Termodinâmica das DEFC.....	17
3.2.3 Eletroquímica das DEFC: Cinética de Oxidação do Etanol e Redução do Oxigénio.....	19
3.3 Princípio de funcionamento.....	22
3.4 Estado de arte das DEFC	23
3.5 Vantagens e Desvantagens das DEFC	27
3.6 Aplicabilidade das DEFC	27
3.7 Sumário e Objectivos do Presente Trabalho	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	30
4.1 <i>Design</i> e Estrutura de uma DEFC Passiva	30
4.2 Estrutura e Composição da Estação Experimental	35
4.3 Procedimento Experimental	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Efeito da Preparação da Membrana	39
5.2 Efeito da Deposição do Catalisador	42
5.3 Efeito da Espessura da GDL do Ânodo	44
5.4 Efeito da Percentagem de Catalisador no Ânodo	45
5.5 Efeito da Concentração de Etanol.....	47
5.6 Efeito do Metal utilizado como Catalisador no Ânodo	49
5.7 Efeito da Espessura da Membrana	51
5.8 Efeito da carga de catalisador do cátodo.....	52
5.9 Considerações Finais	54
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
APÊNDICE A.....	63
Resultados: Efeito da preparação da Membrana.....	63
A.1: Deposição por pressão.....	63
A.2: Deposição por spray.....	63
APÊNDICE B.....	66
Resultados: Efeito da Concentração de Etanol	66
B.1: Concentração 1M	66
B.2: Concentração 2M	66
B.3: Concentração 3M	67
B.4: Concentração 4M	67
APÊNDICE C.....	69
Resultados: Efeito da Deposição do Catalisador	69
C.1: Deposição na GDL	69
C.2: Deposição na membrana.....	69
APÊNDICE D.....	71
Resultados: Efeito da Espessura da GDL do ânodo.....	71
D.1: CC normal.....	71
D.2: CC normal (+ grosso)	71
APÊNDICE E.....	73
Resultados: Efeito da Espessura da Membrana.....	73
E.1: Nafion 212.....	73
E.2: Nafion 115.....	74
E.3: Nafion 117.....	75
APÊNDICE F	77
Resultados: Efeito do Metal utilizado como catalisador no Ânodo	77
F.1: Catalisador: Pt-Ru/CB.....	77
F.2: Catalisador: Pt-Sn/CB.....	78
APÊNDICE G	79
Resultados: Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo	79
G.1: 4 mg/cm ² Pt/CB.....	79
G.2: 2 mg/cm ² Pt/CB.....	80
APÊNDICE H.....	81
Resultados: Efeito da Percentagem de Catalisador no Ânodo	81
H.1: 4 mg/cm ² Pt-Sn/CB (40%)	81
H.2: 4 mg/cm ² Pt-Sn/CB (20%)	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema geral de uma célula de combustível.....	4
Figura 2.2: Perdas dominantes em cada região da curva de polarização.....	5
Figura 2.3: Tipos de células de combustível e respectivas reações e temperaturas de funcionamento.....	11
Figura 3.1: Esquema do princípio de funcionamento de uma DEFC.....	22
Figura 3.2: Aplicação de uma EOS Direct Ethanol Fuel Cell.....	28
Figura 4.1: Exemplo de uma membrana de Nafion.....	31
Figura 4.2: Camadas de difusão: a) tecido de carbono (CC); b) papel de carbono (CP); c) Tecido de Carbono com MPL.....	31
Figura 4. 3: Placas coletoras perfuradas em aço inox.....	32
Figura 4. 4: Placas isolantes em borracha.....	32
Figura 4. 5: Placas em acrílico externas (terminais) do lado do cátodo (a) e do lado do ânodo (b).....	33
Figura 4. 6: Estrutura de uma DEFC passiva. ^[14]	34
Figura 4. 7: DEFC passiva comercializada.....	34
Figura 4. 8: Unidade de teste e software utilizados nos ensaios realizados com a DEFC passiva.....	35
Figura 5. 1: Efeito da preparação da membrana por deposição por pressão e por spray na a) tensão e b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	41
Figura 5. 2: Efeito da deposição do catalisador na GDL e na membrana na a) tensão e b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	44
Figura 5. 3: Efeito da espessura da GDL na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	45
Figura 5. 4: Efeito da percentagem de catalisador no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo. Carga de Catalisador: Ânodo- 4mg/cm ² 40%Pt-40%Sn/CB (HLA) e 4mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB (LLA); Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	47
Figura 5. 5: Efeito da concentração de etanol na a) tensão e b) potência específica da célula para as diferentes concentrações testadas. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	49
Figura 5. 6: Efeito do metal utilizado como catalisador na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo. Carga	

de Catalisador: Ânodo- 4mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB e 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB e 4 mg/cm² Pt/CB..... 51

Figura 5. 7: Efeito da espessura da membrana na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB. 52

Figura 5. 8: Efeito da carga de catalisador do lado do cátodo na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações de 1M e 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo. Carga de Catalisador: Ânodo- 4mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB (HL) e 2 mg/cm² Pt/CB (LL). 54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1: Resumo das principais características dos diferentes tipos de células de combustível.....11

Tabela 4. 1: Especificações dos diferentes componentes da DEFC passiva.....34

Tabela 4. 2: Volumes a pipetar de etanol para preparação das soluções a testar..... 37

Tabela A. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por pressão, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.....63

Tabela A. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por pressão, para a concentração 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB..... 63

Tabela A. 3: Valores das massas e cargas de catalisador depositadas nas membranas elaboradas pela técnica de deposição por spray..... 63

Tabela A. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por spray, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB. 64

Tabela A. 5: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por spray, para a concentração 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB 64

Tabela B. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.....66

Tabela B. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 2M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	66
Tabela B. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 3M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	67
Tabela B. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 4M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	67
Tabela C. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana com deposição do catalisador na GDL, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	69
Tabela C. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na GDL, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB	69
Tabela C. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na mesma, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	69
Tabela C. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na mesma, para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Camadas de Difusão: Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB	70
Tabela D. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono de espessura normal para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	71
Tabela D. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono de espessura normal para a concentração 2M. Membrana: Nafion 117; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	71
Tabela D. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono mais grosso para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB	71
Tabela D. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono mais grosso para a concentração 1M. Membrana: Nafion 117; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² 20%Pt/CB.....	72

Tabela E. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 212 para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	73
Tabela E. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 212 para a concentração 2M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	73
Tabela E. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 115 para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	74
Tabela E. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 115 para a concentração 2M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	74
Tabela E. 5: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 117 para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	75
Tabela E. 6: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 117 para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm ² Pt/CB.....	75
Tabela F. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt/Ru do lado do ânodo para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.....	77
Tabela F. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Ru/CB do lado do ânodo para a concentração 2M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.	77
Tabela F. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Sn/CB do lado do ânodo para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.	78
Tabela F. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Sn/CB do lado do ânodo para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.	78
Tabela G. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior carga de catalisador do lado do cátodo para a concentração 1M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.....	79
Tabela G. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior carga de catalisador do lado do cátodo para a concentração 2M.; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm ² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm ² Pt/CB.	79

Tabela G. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor carga de catalisador do lado do cátodo, para a concentração 1M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB. 80

Tabela G. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor carga de catalisador do lado do cátodo, para a concentração 2M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB. 80

Tabela H. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 1M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB.....81

Tabela H. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 2M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB 81

Tabela H. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 1M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB 82

Tabela H. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 2M; Camadas de Difusão: CC normal no ânodo e no cátodo; Carga Catalisador: Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB 82

Nomenclatura

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs (kJ/kg)

ΔH – Variação da entalpia (kJ/kg)

ΔS – Variação da entropia (kJ/kgK)

$E^{\circ}_{\text{ânodo}}$ – Potencial do ânodo (Volt)

$E^{\circ}_{\text{cátodo}}$ – Potencial do cátodo (Volt)

$E_{\text{célula}}$ – Potencial da célula (Volt)

E_{rev} – Potencial Reversível (Volt)

F – Constante de Faraday, 96 500 (C/mol)

n – número de electrões

T – Temperatura (°C/K)

$V_{\text{célula}}$ – Tensão real de operação da célula (Volt)

W_e – Trabalho eléctrico máximo (W)

Letras Gregas

ϵ_{comb} – Eficiência de utilização da célula (%)

ϵ_{rev} – Eficiência termodinâmica (%)

$\epsilon_{\text{voltage}}$ – Eficiência da tensão da célula (%)

ϵ_{real} – Eficiência eléctrica real da célula (%)

$i_{\text{célula}}$ – Corrente produzida (A/cm²)

$i_{\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}}$ – Corrente produzida devido a *crossover* (A/cm²)

Acrónimos

AFC - Células de Combustível Alcalinas (*Alkaline Fuel Cells*)

C – Carbono (*Carbon*)

CC – Tecido de Carbono (*Carbon Cloth*)

CCM – Membrana impregnada com catalisador (*Catalyst-Coated-Membrane*)

CHP – Co-geração de calor e electricidade (*Combined Heat and Power*)

C₂H₅OH - Etanol

CO – Monóxido de Carbono (*Carbon Monoxide*)

Co – Cobalto (*Cobalt*)

CO₂ – Dióxido de Carbono (*Carbon Dioxide*)

CP – Papel de Carbono (*Carbon Paper*)

DEFC – Células de Combustível com Alimentação Directa de Etanol (*Direct Ethanol Fuel Cells*)

DMFC – Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol (*Direct Methanol Fuel Cells*)

H₂PtCl₆ – Ácido Cloroplatinico (*Chloroplatinic Acid*)

Ir – Iridio (*Iridium*)

k – Potássio (*Potassium*)

KOH – Hidróxido de Potássio (*Potassium Hydroxide*)

LiAlO₂ – Aluminato de Lítio (*Lithium Aluminate*)

LaMnO₃ – Manganato de Lantânio (*Lanthanum Magnesium Tri-Oxide*)

MCFC – Células de Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*)

MEA – Conjunto de Membrana/Electrodo (*Membrane Electrode Assembly*)

MPL - Camada Micro Porosa (*Microporous Layer*)

Na – Sódio (*Sodium*)

NASA – *National Aeronautics and Space Administration*

Ni – Níquel (*Nickel*)

PAFC – Células de Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*)

Pd – Paládio (*Paladium*)

PEM - Membrana Permutadora de Protões (*Proton Exchange Membrane*)

PEMFC – Células de Combustível de Membrana Permutadora de Protões (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)

Pt – Platina (*Platinum*)

PTFE – Politetrafluoretileno

Re – Rénio (*Renium*)

Ru – Ruténio (*Ruthenium*)

Se – Selénio (*Selenium*)

Sn – Estanho (*Tin*)

SnCl₂ - Cloreto de Estanho (*Tin (II) chloride*)

SOFC – Células de Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*)

Sr – Estrôncio (*Strontium*)

W – Tungsténio (*Tungsten*)

Y₂O₃ – Óxido de Ítria (III) (*Yttria stabilized*)

ZrO₂ – Dióxido de Zircónio (*Zirconium dioxide*)

1. MOTIVAÇÃO, OBJECTIVOS E ESTRUTURA DA TESE

Ultimamente tem-se assistido a um agravamento da crise energética por todo o mundo, devido ao seu consumo excessivo, o que acarreta problemas a nível económico, ecológico e mesmo social.

Neste sentido, têm sido enveredados esforços para atenuar os impactes negativos gerados pelo uso desmedido dos combustíveis fósseis, através do incentivo ao desenvolvimento e utilização de tecnologias alternativas de produção energética, nomeadamente as energias renováveis.

As células de combustível surgem assim como uma opção promissora a usar como tecnologia de produção de energia em aplicações portáteis para substituição das tecnologias convencionais, principalmente devido às suas características: simplicidade, eficiência, níveis de emissão praticamente nulos e rápido reabastecimento. Dos vários tipos de células de combustível existentes, ao longo dos últimos anos, as PEMFC (células de combustível de membrana permutadora de protões) são as que têm sido alvo de maior foco, particularmente as PEMFC que utilizam álcool como combustível (DAFC), visto que garantem altas densidades energéticas, maior durabilidade (autonomia) e eficácia e rapidez de recarga. O facto de utilizarem combustíveis líquidos como etanol, metanol, entre outros, permite que operem à temperatura ambiente e possam ser desenhadas e fabricadas a uma pequena escala.

É neste âmbito que surge a motivação para a elaboração desta dissertação na qual serão abordadas as DEFC, células de combustível de etanol direto com alimentação passiva, pois é pertinente contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia para que se ultrapassem os desafios e obstáculos que ainda existem à sua comercialização.

Assim, o principal objetivo desta tese prendeu-se com a otimização do desempenho de uma DEFC, de modo a encontrar a configuração que lhe permitisse atingir níveis de potência energética viáveis, sendo que para tal foram estudados diversos parâmetros como: a espessura das membranas e camadas difusoras utilizadas, a concentração de etanol, a carga e metal de catalisador aplicado. Optou-se ainda por abordar técnicas de elaboração de membranas e deposição do catalisador, uma vez que este tópico ainda não está suficientemente desenvolvido no que diz respeito à operação de uma célula de combustível com etanol.

Para o desenvolvimento da dissertação, optou-se por estrutura-la por capítulos, de acordo com o seu conteúdo como é explicitado de seguida.

O **Capítulo 2** consiste numa breve introdução às células de combustível, qual o seu papel na sociedade e pertinência para o seu estudo. Este capítulo encontra-se subdividido em 5 sub-capítulos, nos quais se apresentam os princípios e fundamentos teóricos de operação destas células. No primeiro, efetua-se uma descrição do modo de operação destas células sendo que no segundo, faz-se a sua contextualização histórica; no terceiro refere-se a aplicabilidade das células de combustível no quotidiano; no quarto faz-se uma breve descrição dos diferentes tipos de células de combustível existentes e no quinto apresenta-se um resumo das inúmeras vantagens e desvantagens destas células.

O **Capítulo 3** é referente às DEFC, englobando em maior detalhe, a descrição das suas particularidades, principais componentes bem como os seus princípios de funcionamento, fundamentos teóricos, termodinâmicos e eletroquímicos, referindo-se a pertinência da sua aplicabilidade e as vantagens e desvantagens que acarretam. Este capítulo inclui ainda um estado-de-arte que pretende sumarizar e destacar alguns estudos que já foram realizados sobre estas células e que servem de ponto de partida para novos estudos que possam vir a ser realizados na perspetiva de otimizar esta tecnologia.

No **Capítulo 4** realiza-se uma descrição da instalação experimental na qual foram realizados os testes eletroquímicos e do procedimento experimental seguido. É ainda efetuada uma descrição detalhada dos componentes e materiais que constituem a DEFC em estudo.

O **Capítulo 5** corresponde a uma compilação de todos os resultados obtidos (sob a forma de gráficos Tensão (V) vs Corrente Específica (mA/cm^2) e Potência Específica (mW/cm^2) vs Corrente Específica (mA/cm^2)) e respetivas conclusões a retirar dos testes realizados com as diferentes configurações estudadas. Deste modo, este capítulo encontra-se sub-dividido em 9 sub-capítulos, de acordo com o efeito em análise sendo que no último sub-capítulo se resumem as principais conclusões a retirar e se propõe uma configuração que se supõe otimizar o desempenho da célula. Assim, no primeiro sub-capítulo incluem-se os resultados do efeito da preparação da membrana, no segundo os resultados referentes ao efeito da concentração de etanol, no terceiro sub-capítulo os resultados relativos ao efeito da deposição do catalisador, no quarto os resultados do efeito da espessura da GDL do ânodo, no quinto sub-capítulo incluem-se os resultados do efeito da espessura da membrana, no sexto os resultados relativos ao efeito do metal utilizado como catalisador e por fim, o sétimo e oitavo sub-capítulos incorporam os resultados do efeito da carga de catalisador do cátodo e do efeito da percentagem de catalisador no ânodo, respetivamente.

O **Capítulo 6** inclui as principais conclusões que advêm do trabalho efetuado nesta dissertação e ainda algumas sugestões de estudos a fazer para dar continuidade à investigação nesta área.

2. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se assistido a um consumo desmedido de combustíveis fósseis como fonte principal de energia, agravado pelo crescimento populacional e pela expansão económica e tecnológica.

Para satisfazer as necessidades energéticas a nível mundial e tendo em conta que os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis que se esgotarão em algum ponto e que produzem impactes ambientais extremamente graves, têm vindo a ser feitos esforços e desenvolvidas alternativas, nas mais variadas áreas, que permitam a utilização de outras fontes de energia, nomeadamente as renováveis e com menores impactes.

As células de combustível são um exemplo das novas tecnologias que têm vindo a ser desenvolvidas como uma solução dita ecológica e amiga do ambiente para utilização em aplicações portáteis, tais como computadores, telemóveis e outros equipamentos multimédia, estacionárias e nos transportes.

A investigação nesta área tem revelado alguns avanços ao longo dos anos e foca-se sobretudo na capacidade de conversão de energia química em energia elétrica, com o menor número de perdas e impactes negativos possível.

Este capítulo encontra-se subdividido em vários pontos nos quais são focados os princípios de funcionamento das células de combustível, a sua contextualização histórica e respetiva evolução. É também referida a sua aplicabilidade e são ainda mencionados os diferentes tipos de células de combustível existentes, bem como as suas vantagens e desvantagens.

2.1 Células de Combustível

2.1.1 O que são as células de combustível e quais os seus princípios de funcionamento

De uma forma simplista, as células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem, de um modo contínuo, direto e sem combustão, a energia química, contida num combustível rico em hidrogénio, em energia elétrica e térmica, sendo ainda necessário, para além do combustível um oxidante (oxigénio) [1,2].

As células de combustível podem então ser comparáveis tanto a motores, uma vez que ambos operam com consumo contínuo de um determinado combustível, como a baterias, dada a sua natureza electroquímica no que diz respeito à geração de energia. No entanto, as células de combustível são bastante mais vantajosas, visto que não necessitam de ser recarregadas, funcionando de forma eficiente e com emissão apenas de energia e água e algumas uma quantidade residual de dióxido de carbono [2,3].

Uma célula de combustível é constituída por dois eléctrodos, um positivo (cátodo) e um negativo (ânodo), por um eletrólito situado entre os dois e por um catalisador. Os dois eléctrodos encontram-se ligados por um circuito eléctrico externo [1,3].

Os principais componentes da célula são demonstrados na **Figura 2.1**.

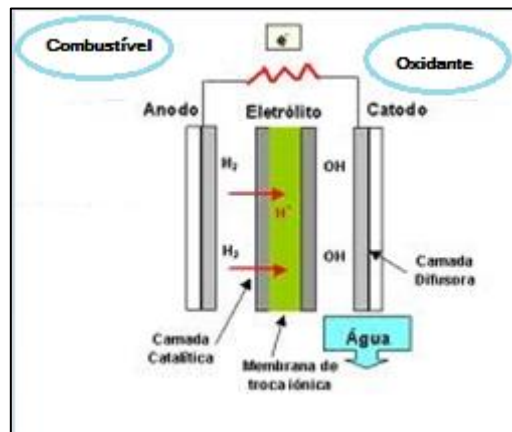


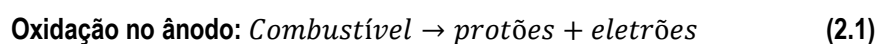
Figura 2. 1: Esquema geral de uma célula de combustível.

De um modo geral e como se pode observar na **Figura 2.1**, o combustível (hidrogénio ou outro) é alimentado ao ânodo e o oxidante é fornecido ao cátodo. Assim, os eléctrodos têm que ser permeáveis aos fluxos de gás (ou líquido) e portanto devem possuir uma estrutura porosa [2,3].

O combustível é oxidado electroquimicamente no ânodo, verificando-se a formação dos electrões e dos iões positivos (protões). Este fenómeno é potencializado pelo catalisador [2].

É fundamental que o eletrólito possua características que permitam que, após a oxidação do combustível no ânodo, os protões atravessem o eletrólito até ao cátodo, mas a passagem dos electrões seja bloqueada e estes sejam forçados a percorrer o circuito externo. Deste modo a escolha do eletrólito influenciará o desempenho da célula. Por sua vez, no cátodo, os protões e electrões combinam-se com o oxidante, formando água [2].

As reacções genéricas que ocorrem no ânodo e no cátodo são as que se seguem e correspondem a reacções de oxidação e redução, respetivamente [3].



O desempenho de uma célula de combustível é usualmente caracterizado pelas curvas de polarização, também designadas por curvas V-i, que se apresentam como um gráfico que relaciona o potencial eléctrico (tensão) da célula (V) com a intensidade de corrente introduzida (A). No entanto, como

a área ativa da célula influencia a quantidade de eletricidade produzida, em detrimento da intensidade de corrente utiliza-se a corrente específica, expressa em mA/cm^2 [3,5]. (Figura 2.2)

Para se determinar qual a eficiência de uma célula de combustível é necessário definir o seu potencial teórico ou potencial de equilíbrio termodinâmico (temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm).

Nas células de combustível reais, o seu potencial elétrico é menor do que o seu potencial ideal devido a perdas irreversíveis que ocorrem e que contribuem assim, para a diminuição do seu desempenho. Essas perdas, usualmente designadas por polarização ou “sobretensão” subdividem-se em três grupos: perdas por ativação, perdas ôhmicas e perdas por transferência de massa (concentração), estando cada tipo de perda relacionada com uma zona da curva de polarização [3,5]. (Figura 2.2)

A Figura 2.2 apresenta uma curva de polarização onde se encontram destacadas as perdas dominantes em cada região.

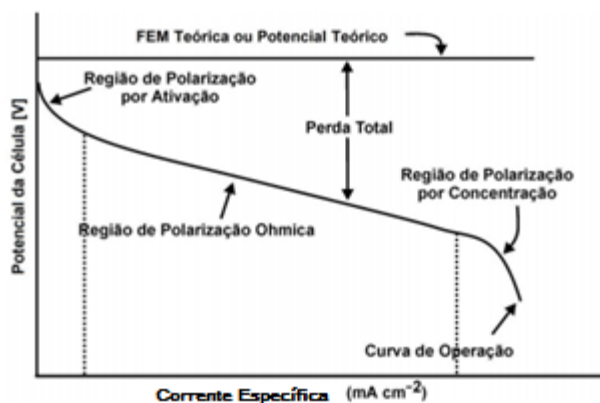


Figura 2. 2: Perdas dominantes em cada região da curva de polarização.

As perdas por ativação ocorrem na superfície do eletrodo, para baixas intensidades de corrente e são consequência da energia de ativação dos processos eletroquímicos que aí ocorrem, formando uma barreira energética que contribui para a diminuição do desempenho da célula, pois dificulta a transferência de elétrons. Estas perdas dependem das reações que se encontram a decorrer, bem como da natureza da superfície do eletrocatalisador e da atividade dos reagentes.

As perdas ôhmicas resultam sobretudo da resistência ao fluxo de iões no eletrólito, contribuindo também para este tipo de polarização a resistência ao fluxo de elétrons no sistema eletrodo/eletrólito e a resistência de contato e dos componentes de condução. A resistência ôhmica é proporcional à intensidade de corrente e aumenta com o aumento da espessura e área dos materiais.

As perdas por transferência de massa ocorrem preferencialmente para elevadas intensidades de corrente e estão intimamente relacionadas com a formação de um gradiente de concentração que se forma em torno dos eletrodos. Constituem uma medida da resistência ao transporte da espécie ativa até à superfície do eletrodo, ou seja, o processo está limitado pela difusão da espécie até à superfície do

elétrodo. Este tipo de polarização depende fortemente da intensidade da corrente, estrutura dos elétrodo e atividade dos reagentes [3,5].

2.1.2 Contextualização histórica das células de combustível e a sua evolução

Embora o estudo das células de combustível ter evoluído mais significativamente apenas nas últimas décadas, a introdução e desenvolvimento deste conceito data do século XIX.

A primeira célula de combustível foi inventada em 1839 pelo advogado e cientista William Robert Grove, embora o princípio de funcionamento tenha sido descoberto pelo químico alemão Christian Friedrich Schönbein, que trabalhava em parceria com Grove [6,7].

Grove descobriu que, ao submergir uma das extremidades de dois elétrodo de platina numa solução de ácido sulfúrico (que funcionava como o eletrólito) e colocar a outra extremidade, de cada um dos elétrodo, em separado, em dois recipientes com hidrogénio e oxigénio, se gerava uma corrente elétrica constante entre os elétrodo. Os passos que se seguiram permitiram a Grove constatar que a água colocada em cada recipiente subia de nível à medida que a corrente elétrica fluía e que a colocação de pares de elétrodo em série produzia uma maior queda de tensão. Deste modo, Grove nomeou a sua invenção de “bateria a gás”, sendo o termo célula de combustível apenas introduzido 50 anos mais tarde pelos químicos Ludwig Mond e Charles Langer [6,8].

No entanto, é importante realçar que o processo inverso ao que ocorre numa célula de combustível de hidrogénio, ou seja, a decomposição de água em hidrogénio e oxigénio utilizando eletricidade (eletrólise da água) já tinha sido descoberto em 1800 pelos cientistas britânicos Sir Anthony Carlisle and William Nicholson [6].

Em 1889, Ludwig Mond e o seu assistente Car Langer realizaram várias experiências com uma “bateria a gás”, utilizando como combustível um gás derivado do carvão.

Em 1893, Friedrich Ostwald, considerado o fundador da física química, descobriu a interconexão entre os diferentes componentes de uma célula de combustível, nomeadamente elétrodo, eletrólito, ânodo e cátodo. A sua pesquisa e experiências nesta área constituíram o ponto de partida e a base para os posteriores desenvolvimentos no estudo das células de combustível.

William W. Jacques e Emil Baur foram os cientistas pioneiros nos estudos realizados sobre células de combustível nos finais do século XIX e inícios do século XX.

Em 1896, William Jacques desenvolveu a primeira célula de combustível com aplicação prática, designada de “bateria de carbono”, uma vez que o ar era introduzido num elétrodo alcalino para reagir com um elétrodo de carbono.

Em 1921, Baur inventou a primeira célula de combustível de carbono fundido e liderou diversas experiências neste campo, durante todo o início do século XX [6,8].

Francis T. Bacon, cujo trabalho com células de combustível se iniciou em 1932, partindo dos progressos feitos por Baur, desenvolveu em 1952, uma célula de combustível com uma elevada potência elétrica (cerca de 5 kW). A primeira aplicação prática propriamente dita, das células de combustível foi no programa espacial dos Estados Unidos [7,9].

No início dos anos 60, a *General Electric* (GE) desenvolveu a tecnologia das células de combustível de membrana permutadora de prótons (PEMFC), criada pelos cientistas Thomas Grubb e Leonard Niedrac, a qual foi utilizada no Projeto *Gemini*. O Programa *Apollo* também passou a utilizar as células de combustível para gerar eletricidade para suporte de vida, comunicação e orientação.

No início dos anos 80, a *British Royal Navy* utilizou nos seus submarinos PEMFC [7,9].

Por toda a década de 90 até ao presente, tem vindo a ser efetuada investigação nesta área para aplicação das células de combustível aos mais variados mercados (transportes, comunicações, aplicações portáteis, entre outros).

2.1.3 Aplicabilidade das células de combustível no quotidiano

Como já foi mencionado anteriormente, a conjuntura mundial atual tem sido responsável pelo consumo desmedido de combustíveis fósseis, que como é sabido, são fontes de energia não renováveis cujo elevado consumo levará a que estas se esgotem anteriormente aquilo que seria de esperar. Deste modo, tem-se assistido a um desenvolvimento não sustentável que comprometerá as gerações futuras, gerando um desequilíbrio global com consequências catastróficas para a população mundial [7].

Como consequência deste uso excessivo surgem inúmeros impactes ambientais negativos para o planeta Terra, uma vez que os combustíveis fósseis são causadores de poluição aos mais diversos níveis, atmosfera, solo e água, sendo os principais responsáveis pela depleção da camada de ozono, aquecimento global, chuvas ácidas, destruição de habitats naturais e consequente desaparecimento de algumas espécies animais e vegetais [4,7].

Assim, surge a necessidade de se procurarem outras formas de produção de energia bem como de combustíveis que sejam menos poluentes do que os combustíveis fósseis. É neste contexto que o estudo e desenvolvimento das energias renováveis desperta e evolui em máxima força.

As energias renováveis aparecem então como uma alternativa para a produção de energia dita “limpa”, não poluente a partir de fontes inesgotáveis como ar, água, vento, biomassa, entre outras.

No entanto, a produção de energia através destas alternativas revela-se insuficiente para satisfazer as exigências mundiais, pelo que as células de combustível assumem assim um papel importante como complementares das energias renováveis, visando ajudar a suprir algumas necessidades energéticas [5,7].

As células de combustível são uma tecnologia bastante promissora nesta área devido às características que possuem: são altamente eficientes quando comparadas com outras tecnologias, operam originando zero ou quantidades quase vestigiais de emissões para a atmosfera, o facto de utilizarem combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis reduz significativamente a dependência dos

países do petróleo estrangeiro, o que se traduz em impactos positivos a nível económico e social. Também por serem dotadas de uma estrutura, tamanho e funcionamento bastante simples, torna-as bastante apelativas [9,10].

Graças às suas características, as células de combustível têm vindo a ser estudadas e desenvolvidas para aplicação nas mais variadas áreas. Atualmente, os principais campos de aplicação desta tecnologia são: automóveis, aviões, barcos, submarinos, sistemas estacionários de produção de energia elétrica, co-geração, sistemas espaciais e aplicações portáteis (telemóveis, computadores, etc).

Ainda existe muita investigação a ser feita no domínio das células de combustível para melhoria e desenvolvimento de diversos parâmetros de funcionamento bem como do seu desempenho, no entanto, as perspetivas são para que, num futuro próximo, se verifique a sua introdução no mercado energético mundial [3,9,10].

2.1.4 Tipos de células de combustível existentes

Existem diferentes tipos de células de combustível, que apesar de operarem todas de modo idêntico, seguindo o mesmo princípio de funcionamento, diferem nos tipos de materiais e temperaturas com que operam, bem como no combustível utilizado o desempenho atingido. Estas diferenças permitem que cada célula se adapte melhor a um tipo de aplicação (comunicações, aplicações portáteis, etc) [3,10].

A classificação de células de combustível é tipicamente efetuada de acordo com o tipo de eletrólito utilizado que influencia diretamente a gama de temperaturas em que cada uma pode operar. Deste modo, distinguem-se cinco tipos de células de combustível: membrana permutadora de protões (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) e óxido sólido (SOFC) [10].

▪ Membrana Permutadora de Protões (PEMFC)

Este tipo de células de combustível utiliza como eletrólito uma membrana permutadora de iões (polímero de ácido sulfónico fluorado ou outro polímero semelhante) que é um ótimo condutor de protões. Como o único líquido produzido é a água, não se verificam problemas de corrosão. Por norma são utilizados catalisadores de platina tanto no ânodo como no cátodo.

As limitações na temperatura de operação deste tipo de células são impostas pelo polímero, sendo que a gama tipicamente utilizada situa-se abaixo dos 100°C, mais especificamente entre os 60°C e 80°C.

O facto de estas células operarem numa gama baixa e estreita de temperaturas, dificulta o controlo da mesma ao longo de todo o processo, principalmente para elevadas intensidades de corrente.

É crucial efetuar o controlo da quantidade de água produzida na membrana, uma vez que esta afeta o desempenho da célula. Assim, deve-se operar em condições que permitam que a água produzida nas reações eletroquímicas não se evapore antes de ser reposta para que a membrana esteja sempre húmida.

Habitualmente o combustível utilizado neste tipo de células é o hidrogénio, mas podem ser utilizados outros como o metanol e etanol, desde que sejam ricos em H_2 e pobres em CO .

Sendo assim, este tipo de células de combustível possui duas variantes: as células com alimentação direta de metanol (DMFC) e as células com alimentação direta de etanol (DEFC).

As DMFC, como o próprio nome indica utilizam o metanol como combustível, possuindo assim vantagens relativamente ao hidrogénio, uma vez que o metanol é um líquido à temperatura ambiente, é fácil de transportar e armazenar e possui uma elevada densidade energética. No entanto, a sua eficiência é mais baixa quando comparado com outros combustíveis, sendo mais adequada a sua utilização em aplicações portáteis. As principais limitações das DMFC prendem-se com o atravessamento do metanol do ânodo para o cátodo, fenómeno designado por *crossover* que diminui drasticamente o desempenho da célula, bem como com a cinética de oxidação do metanol no ânodo, que é drasticamente desfavorecida pelos produtos intermédios que se formam e atuam como um tóxico.

Como as células com alimentação direta de metanol são tóxicas e altamente miscíveis em água, podem gerar graves problemas ambientais, pelo que uma opção viável é a utilização das células com alimentação direta de etanol (DEFC). O etanol é muito menos tóxico do que todos os outros álcoois e pode ser produzido através de biomassa, o que o torna muito atrativo como combustível, pois produz energia limpa e com praticamente zero emissões nocivas ao meio ambiente.

Os principais campos de aplicação das PEMFC atualmente são a indústria automóvel e as mais variadas aplicações portáteis (PC's, telemóveis, etc) [3,9,11,12].

▪ Alcalinas (AFC)

Foram as primeiras células de combustível a serem desenvolvidas no início dos anos 60 e foram utilizadas para produção de eletricidade a bordo no programa espacial da NASA, *Apollo*.

Estas células são constituídas por elétrodos porosos de platina e o eletrólito utilizado é uma solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH) para elevadas temperaturas ($250^{\circ}C$) e uma solução de hidróxido de potássio menos concentrada para temperaturas mais baixas ($<120^{\circ}C$). Opera com uma vasta gama de catalisadores.

O combustível de eleição para as AFC é o hidrogénio, contudo este e o ar têm que se apresentar puros, desprovidos de CO_2 , uma vez que o CO_2 reage com o KOH, alterando a condutividade do eletrólito.

O facto de ser necessário operar com hidrogénio sem impurezas e de remover do ar utilizado como oxidante todo o CO_2 os custos deste sistema vêm bastante aumentados.

Comparativamente a outras células de combustível, as AFC alcançam níveis de performance mais elevados e uma produção de energia por unidade de volume também maior [1,3,10].

▪ Ácido Fosfórico (PAFC)

Estas células de combustível utilizam o ácido fosfórico (concentrado a 100%) como eletrólito e a platina como catalisador. O suporte mais comumente utilizado para reter o ácido é o carboneto de silício.

A sua temperatura de operação situa-se entre os 150°C e os 220°C. Para temperaturas mais baixas, a condutividade do ácido fosfórico diminui bastante e o CO torna-se tóxico para o catalisador, especialmente no ânodo.

O ácido fosfórico é relativamente estável quando comparado com os restantes ácidos comuns e o facto de ser concentrado permite a fácil gestão da água na célula, pois a pressão de vapor da água é minimizada.

As PAFC foram as primeiras células de combustível a serem comercializadas e são largamente aplicadas em sistemas estacionários de geração de energia de média escala, havendo diversas unidades de 200 kW espalhadas por todo o mundo. São ainda aplicáveis a sistemas de co-geração (CHP) [3,9,10].

▪ Carbonato Fundido (MCFC)

As células de combustível de carbonato fundido utilizam como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, Li e K) retidos num suporte de LiAlO_2 . Os catalisadores utilizados são o níquel no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres.

A célula opera entre 600°C a 700°C, o que permite aos carbonatos alcalinos formarem um sal com uma condutividade bastante elevada, propiciando a condução dos iões.

A grande desvantagem destas células prende-se com a elevada corrosividade e mobilidade do eletrólito.

As MCFC têm vindo a ser desenvolvidas principalmente para aplicação em sistemas estacionários de geração de energia e co-geração e ainda em sistemas marítimos, de média a larga escala [3,9,10].

▪ Óxido Sólido (SOFC)

O eletrólito utilizado nestas células é um óxido metálico sólido e não poroso, tipicamente Y_2O_3 estabilizado em ZrO_2 . Habitualmente o ânodo é cobalto-óxido de zircónio (Co-ZrO_2) ou níquel-óxido de zircónio (Ni-ZrO_2) e o cátodo é composto por uma solução de estrôncio-manganato de lantânio (Sr-LaMnO_3).

As temperaturas a que este tipo de células opera, situam-se entre os 600°C e os 1000°C, possibilitando e favorecendo o transporte dos iões de oxigénio do ânodo para o cátodo.

Apesar de apresentarem custos elevados, estas células são as mais utilizadas em sistemas estacionários de geração de energia e co-geração em grande escala, mas também podem ser integradas em outros sistemas menores de produção de energia, graças aos esforços efetuados para melhoria do seu desempenho [3,9,10].

A **Figura 2.3** resume os princípios básicos e reações ocorridas em cada tipo de célula de combustível.

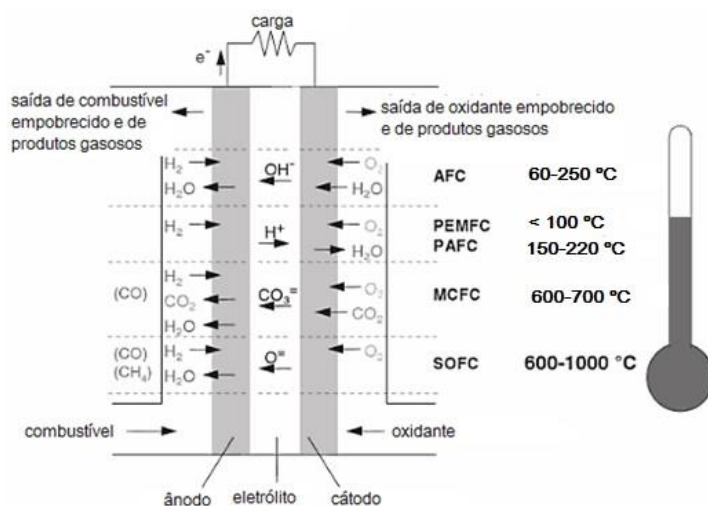


Figura 2.3: Tipos de células de combustível e respectivas reações e temperaturas de funcionamento. (Adaptado de Barbir) [9].

A **Tabela 2.1** resume as principais características de cada tipo de célula de combustível anteriormente mencionada.

Tabela 2.1: Resumo das principais características dos diferentes tipos de células de combustível [1,3,10,11].

Tipos de células	Membrana				
	Permutadora de prótons (PEMFC)	Alcalinas (AFC)	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonato Fundido (MCFC)	Óxido Sólido (SOFC)
Temperatura de Operação (°C)	< 100	60 ou 250	150-220	600-700	600-1000
Transportador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O_2^-
Eletrólito	Membrana Permutadora de iões (polímero)	Solução de KOH (mais ou menos concentrada)	Ácido Fosfórico Concentrado	Carbonatos alcalinos (Na, Ni e K) estabilizado em $LiAlO_2$	Óxido metálico (Y_2O_3) estabilizado em ZrO_2
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Níquel	Perovskita
Composição primordial da célula	Carbono	Carbono	Grafite	Base inoxidável	Cerâmica
Combustíveis compatíveis	H_2	H_2	H_2	H_2, CH_4, CO	H_2, CH_4, CO

Rendimento (%)	35-45	50	35-40	>50	>50
Nível de Potência (kW)	1 - 100	10 - 100	100 - 5000	>100 (podem ir até aos MW)	>100 (podem ir até aos MW)
Principais aplicações	Indústria automóvel, Aplicações portáteis, Sistemas CHP de baixa potência	Mercados especiais (veículos espaciais)	Sistemas estacionários de geração de energia de média escala e co-geração	Sistemas estacionários de geração de energia e co-geração de média a larga escala	Sistemas estacionários de geração de energia e co-geração de larga escala

2.1.4 Vantagens e desvantagens

Apesar de serem uma tecnologia inovadora e promissora, as células de combustível apresentam algumas vantagens e desvantagens, no que diz respeito à sua utilização.

A simplicidade do seu funcionamento, com conversão direta de energia e ausência de movimento mecânico e partes amovíveis contribui para que possam ser aplicadas aos mais diversos níveis e numa vasta variedade de áreas de forma descomplicada, constituindo sistemas fiáveis e de longa duração, sem falhas ou paragens durante o tempo de operação. Derivado da sua simplicidade, estas células podem ser fabricadas em unidades modulares de pequena dimensão e em grande quantidade, o que as torna facilmente transportáveis, permitindo que sejam instaladas e desinstaladas em qualquer lugar de modo fácil e rápido.

Relativamente à sua eficiência, as células de combustível são mais eficientes quando comparadas com outras tecnologias como motores de combustão ou baterias, pois conseguem uma conversão de cerca de 90% de energia química em energia elétrica, de forma direta. Também o facto de produzirem para além de eletricidade, algum calor que pode ser aproveitado para produção de vapor ou água quente, ou mesmo combinado com a eletricidade para aplicação em sistemas CHP (co-geração), torna esta tecnologia bastante eficiente.

Quando se utiliza hidrogénio como combustível, os subprodutos da reação principal que ocorre na célula são essencialmente água pura e calor pelo que se considera que esta tem “zero emissões”. Esta é a principal vantagem das células de combustível aplicadas a veículos, uma vez que é legalmente exigida a redução das emissões. Mesmo operando com outros combustíveis, as células apresentam emissões muito baixas comparativamente aos sistemas convencionais de produção de energia.

As células de combustível são bastante silenciosas quando comparadas com a tecnologia convencional de produção de energia, o que se revela bastante vantajoso principalmente no que diz respeito à sua utilização em aplicações portáteis e em sistemas CHP, onde o silêncio seja um requisito preponderante.

Uma outra grande vantagem prende-se com a possibilidade de substituir os combustíveis fósseis utilizados nas atuais estações de produção de energia térmica por células de combustível, o que resultará numa redução das emissões atmosféricas e consequente melhoria da qualidade do ar bem como numa redução da quantidade de água consumida no processo. Estas podem ainda ser usadas como unidades energéticas auxiliares em combinação com motores de combustão interna, por exemplo.

A possibilidade de serem fácil e rapidamente recarregáveis através de reabastecimento de combustível torna esta tecnologia bastante mais apelativa do que as convencionais baterias.

As células de combustível são uma tecnologia bastante promissora e ainda em fase de desenvolvimento o que lhes confere um enorme potencial de progressão e evolução.

Como qualquer outra tecnologia, as células de combustível também apresentam algumas desvantagens, estando a principal relacionada com o seu elevado custo de investigação, materiais utilizados e processos de fabrico, o que prejudica a sua imposição no mercado energético e a sua comercialização, uma vez que ainda não é possível estabelecer preços competitivos.

A falta de infra-estruturas para produção, armazenamento e transporte de hidrogénio constitui também uma lacuna.

Um outro problema está relacionado com a necessidade do combustível, dependendo do tipo de aplicação, necessitar de estar livre de determinados contaminantes, pois caso contrário, pode constatar-se uma redução significativa da performance da célula, podendo mesmo deixar de funcionar.

Balanceando os prós e os contras, verifica-se que os aspetos vantajosos desta tecnologia suplantam as suas lacunas, pelo que é crucial que sejam enveredados esforços no sentido de as suprir ou reduzir significativamente para que as células de combustível passem a ter o devido destaque no mercado energético [1,3,12].

3. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO (DEFC)

Como já foi referido no capítulo anterior, o atual exacerbado consumo energético exige que se tomem medidas no sentido de substituir as correntes fontes de energia por outras com menores impactes ambientais, assumindo assim as células de combustível um papel crucial como uma alternativa mais promissora.

Esta tecnologia, pelas características que apresenta, pode ser aplicável a uma variedade de áreas, sendo os transportes e as aplicações portáteis como computadores, telemóveis, leitores de música, entre outros, as que mais se destacam. O seu *design* compacto, sem parte móveis, o facto de conseguir proporcionar uma potência energética até dez vezes superior às atuais baterias recarregáveis e de permitir obter energia elétrica diretamente de um combustível e a particularidade de conseguir operar à

temperatura ambiente, reduzindo as necessidades de manutenção térmica, tornam as células de combustível uma alternativa eficaz.

O hidrogénio foi o combustível mais utilizado desde os primórdios das células de combustível, no entanto, nas últimas décadas têm vindo a ser investigados os álcoois líquidos como potenciais alternativas, uma vez que possuem uma elevada potência energética e são mais fáceis de obter, transportar e armazenar.

De entre todas as pesquisas efetuadas, o metanol era o álcool considerado como o mais atrativo e por isso o mais utilizado, até há alguns anos atrás, devido à sua relativamente elevada atividade eletroquímica, pelo que se verificou um enorme progresso no desenvolvimento e otimização das células de combustível com alimentação direta de metanol. Contudo, o metanol é tóxico para o ser humano, bastante volátil, facilmente inflamável e miscível em água podendo provocar também graves problemas ambientais.

Assim, o etanol surge como a alternativa mais interessante a ser utilizada como combustível, uma vez que não é tóxico, pode ser obtido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas e através da fermentação de produtos naturais contendo açúcar como é o caso da cana-de-açúcar, é renovável, sendo mesmo o principal biocombustível a ser obtido a partir da fermentação de biomassa e possui uma elevada potência energética.

Tendo em conta todas estas características, o estudo das células de combustível de etanol direto (DEFC) tem vindo a ser desenvolvido nas últimas décadas, para que estas possam constituir uma alternativa viável, mais eficaz e com menos impactos ambientais do que as células de combustível de metanol direto (DMFC) [13-16].

De notar que existem dois tipos de DEFC, classificadas em ativas ou passivas, dependendo da forma como o combustível é fornecido ao sistema [13].

Esta dissertação incidirá sobre as células de combustível com alimentação passiva de etanol direto.

Nas próximas seções serão expostos os fundamentos desta tecnologia, o seu princípio de funcionamento, particularidades e parâmetros que influenciam a sua operação, bem como as suas vantagens e desvantagens e aplicabilidade no quotidiano.

3.1 DEFC com Alimentação Passiva

As DEFC podem ser categorizadas de acordo com o modo como o combustível e o oxidante são fornecidos ao sistema. Assim, temos dois tipos de DEFC: as ativas e as passivas.

As DEFC com alimentação ativa necessitam de componentes móveis, como bombas ou ventoinhas, para que o combustível e oxidante seja alimentado à célula, o que implica o uso de energia externa. Este tipo de sistema opera ainda com controladores dos reagentes que permitem melhorar não só o seu fluxo de transporte de massa, mas também a sua atividade eletroquímica. Contudo, este tipo de sistema

acarreta custos mais elevados e possui uma menor potência energética pelo facto de carecer de dispositivos auxiliares e portanto é mais indicado para células de combustível de grandes dimensões.

As DEFC com alimentação passiva não precisam de componentes ou acessórios auxiliares, nem de consumo energético adicional, visto que operam através de forças capilares naturais, gravidade, difusão, convecção e evaporação. Deste modo, o combustível é alimentado à célula, difundindo-se a partir de um reservatório nela incorporado até ao ânodo, devido a um gradiente de concentração que se estabelece entre ambos. O oxidante difunde-se do ar ambiente até ao cátodo, por convecção natural.

Este modo de operar permite que se eliminem as perdas energéticas associadas aos dispositivos auxiliares, constatadas nos sistemas ativos. Para além deste facto, a alimentação passiva possibilita às DEFC operarem com densidades de corrente baixas, o que resulta numa menor produção de calor e em menores exigências de combustível viabilizando um reabastecimento rápido.

Por todos as razões acima mencionadas, as DEFC com alimentação passiva são mais compactas, simples e eficazes sendo por isso mais indicadas para utilização em aplicações portáteis, para substituição das atuais baterias [13,17,18].

Em ambos os sistemas, ativo ou passivo, verifica-se o atravessamento de etanol, *crossover*, quando se opera com elevadas concentrações, o que diminui o desempenho da célula, pelo que a solução para resolver esse problema passará pelo uso de uma concentração mais baixa de etanol no lado do ânodo. No entanto, uma baixa concentração de etanol torna-se praticamente inviável para aplicações reais, sendo necessário arranjar um compromisso entre essa concentração e os restantes componentes da célula, de modo a otimizar a sua performance [13].

Vários estudos baseados no rearranjo da estrutura da célula e em diferentes combinações dos vários componentes que a constituem têm sido realizados no sentido de superar os problemas que afetam o seu desempenho. Contudo, nas últimas décadas, os investigadores focaram-se sobretudo no estudo das DMFC com alimentação passiva e só mais recentemente voltaram a sua atenção para as DEFC, pelo que os avanços até então alcançados ainda não são tão satisfatórios quanto o pretendido.

Assim, é crucial que sejam enveredados esforços para a investigação e desenvolvimento desta tecnologia.

3.2 Fundamentos das DEFC

Nesta secção são referidos os fundamentos teóricos de uma DEFC, desde os componentes que a constituem até aos fenómenos de transporte e eletroquímicos nos quais se baseia o seu funcionamento e os quais estão relacionados com os principais problemas que ocorrem nestas células, nomeadamente a cinética lenta da reação que ocorre do lado do ânodo (oxidação do etanol) e o atravessamento do etanol (*crossover*) do ânodo para o cátodo, que se pretende que sejam ultrapassados.

Deste modo, este capítulo encontra-se subdividido em três secções, uma relativa aos constituintes da célula, outra relacionada com a sua termodinâmica e a última dedicada aos fenómenos eletroquímicos que ocorrem, nomeadamente à oxidação do etanol e redução do oxigénio.

3.2.1 Constituintes de uma DEFC

Como já foi mencionado anteriormente, as DEFC pertencem ao grande grupo das células de combustível com membrana permutadora de protões (PEMFC), sendo o seu principal componente a designada MEA (*membrane electrode assembly*) que genericamente corresponde ao conjunto da membrana permutadora de protões (PEM) com os elétrodos.

Teoricamente, a MEA encontra-se estratificada em cinco partes: camada de difusão do ânodo, camada de catalisador do ânodo, membrana permutadora de protões, camada de catalisador do cátodo e camada de difusão do cátodo [15,19,20].

No que diz respeito à PEM, a mais utilizada nestas células é a de Nafion®, devido às suas características únicas como a elevada estabilidade química e condutividade iónica que proporciona bem como a resistência ao ataque químico por parte de fortes ácidos ou bases. Pertencente à família do ácido perfluorossulfónico, o Nafion® é constituído por um fluoropolímero semelhante ao Teflon®, no qual se verifica a ligação química entre os grupos de ácido sulfónico [3].

Estas membranas foram desenvolvidas nos anos 60 pela Dupont e são atualmente fabricadas com três espessuras diferentes. Atuam como um transportador de protões e separam o compartimento do ânodo do compartimento do cátodo [15,19,20].

Para além da membrana, existem duas camadas de catalisador, também designadas de camadas eletrocatalíticas, nas quais ocorrem as reações eletroquímicas, uma do lado do ânodo e outra do lado do cátodo. Estas camadas proporcionam uma superfície ativa que atua como um canal de transporte para os reagentes e produtos da reação e permitem a passagem dos eletrões e protões [15,19,20].

De notar que as MEA podem ser preparadas por dois métodos convencionais distintos: um no qual o catalisador é fixado diretamente na membrana formando a designada CCM (*catalyst-coated-membrane*) e um outro no qual se distribui o catalisador com Nafion® nas camadas de difusão, sendo posteriormente fixado na membrana [19,20].

Ainda há poucos estudos no que diz respeito à atuação e influência dos catalisadores na performance das DEFC. No entanto, experiências já realizadas, apontam para um melhor desempenho e maior estabilidade química destas células quando operam com uma CCM, devido ao melhor contato que se estabelece entre a camada de catalisador e a membrana e à maior quantidade de catalisador que é efetivamente utilizado [15,20].

Relativamente à composição do catalisador propriamente dita, o elemento de base mais utilizado é a platina (Pt). Contudo, esta atua como um auto-inibidor quando isolada pelo que é necessário adicionar

um ou mais aditivos à sua superfície para que se verifique uma melhoria no desempenho da célula. Assim, os catalisadores até então mais utilizados na operação de DEFC são o Pt/Ru e Pt/Sn [15,19,20].

Externamente à membrana e como já foi referido, encontram-se duas camadas de difusão, uma do lado do ânodo e outra do lado do cátodo, cuja função é providenciar a estrutura mecânica de base para os elétrodos e simultaneamente remover o calor produzido e funcionar como um canal de transporte para os reagentes e produtos das reações eletroquímicas e como um condutor e coletor da corrente elétrica. Deste modo, as camadas de difusão têm que ser suficientemente porosas e elétrica e termicamente condutoras [15,18,20].

Assim, as camadas de difusão são constituídas por uma camada de suporte à base de fibras de carbono porosas, sob a forma de papel de carbono (CP), tecido de carbono (CC) ou ELAT, que consiste numa camada de tecido de carbono tratada numa das suas faces com platina. Esta camada incorpora ainda um material hidrofóbico, politetrafluoroetileno (PTFE), que impede que a água preencha os poros, permitindo que os reagentes contatem livremente com o catalisador [3,12,18].

A espessura, tortuosidade e porosidade são as características que permitem distinguir os três tipos de camadas de difusão mencionados e que influenciam diretamente o desempenho da célula.

De notar que, embora o papel de carbono seja um melhor condutor de corrente elétrica, o tecido de carbono é mais poroso e menos tortuoso, sendo estes dois materiais os mais utilizados nas DEFC [18].

Um dos principais problemas na operação das DEFC é o atravessamento do etanol do ânodo para o cátodo e que se traduz na passagem de uma quantidade de etanol através da membrana até ao cátodo reagindo com o oxigénio e formando ácido acético que retorna ao ânodo, diminuindo em muito o desempenho da célula. Segundo estudos já realizados, é possível inferir que a taxa de atravessamento de etanol depende da concentração do mesmo na camada catalítica do ânodo e da temperatura de operação da célula, da concentração alimentada de combustível e da densidade da corrente elétrica [19,20].

Partindo de estudos anteriores efetuados para as DEFC, a solução deste problema passará por utilizar concentrações relativamente elevadas de etanol e efetuar diferentes arranjos da célula modificando o tipo de membrana utilizada (Nafion® com diferentes espessuras), os catalisadores aplicados (platina com diferentes aditivos) e as camadas de difusão (CP, CC ou ELAT) [13].

3.2.2 Termodinâmica das DEFC

Como já é do conhecimento geral, a termodinâmica é uma ciência que se debruça sobre os fenómenos de transformação energética, sob as suas diversas formas.

As células de combustível, como já foi referido anteriormente, atuam convertendo a energia contida num determinado combustível essencialmente em eletricidade e algum calor. Deste modo, é crucial o estudo das equações termodinâmicas que governam o funcionamento das DEFC, para que melhor se possa compreender como e quais as condições de operação que afetam o seu desempenho, possibilitando assim a modelação destas células sempre no sentido da sua otimização [3,7].

Tendo em conta o estabelecido pela primeira e segunda lei da termodinâmica e transpondo para esta temática, a energia total contida no combustível pode ser quantificada em termos de energia interna, no entanto, apenas parte desta energia é convertida em energia elétrica. A quantidade máxima de energia que pode ser obtida a partir do combustível varia consoante a extração é feita em termos de calor ou trabalho [21].

O máximo de trabalho elétrico (W_e) que é possível obter a partir de uma célula de combustível a operar a temperatura e pressão constantes, é dado pela mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica [3].

$$W_e = -\Delta G \quad (3.1)$$

A energia de Gibbs representa a quantidade de trabalho útil obtido a partir da mudança de um sistema de um estado estacionário para outro. Considerando processos a temperatura constante, a energia livre de Gibbs pode ser dada pela seguinte equação [21]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

onde ΔH representa a entalpia da reação e corresponde ao máximo calor que pode ser extraído do etanol e ΔS representa a mudança de entropia do sistema a uma dada temperatura, T . A energia livre de Gibbs e a entalpia do etanol a 25°C e 1 atm têm, respetivamente o valor de -1326,7 kJ/mol e -1367,9 kJ/mol [22].

A capacidade de um sistema produzir trabalho elétrico (W_e), pelo transporte de eletrões através de uma diferença de potencial elétrico ($E_{célula}$) é dada por [21,23]:

$$W_e = nFE_{célula} \quad (3.3)$$

onde n é o número de moles de eletrões transferidos e F representa a constante de *Faraday* (96 485 coulombs por mole de eletrões) [21,23].

Assim, a máxima voltagem reversível fornecida por uma DEFC pode ser calculada a partir da seguinte equação: [21], [23]

$$\varepsilon_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (3.4)$$

De notar que o termo reversível se refere ao facto de a tensão ser gerada num estado de equilíbrio termodinâmico. Assim, o valor teórico do potencial termodinâmico numa célula de combustível a operar nas condições padrão de 25°C e 1 atm, é de aproximadamente 1,145 V [23].

Na teoria e sob as condições padrão, a eficiência termodinâmica de uma DEFC pode atingir os 97%. Contudo, na realidade tal não acontece e as eficiências reais são sempre inferiores às reversíveis devido às perdas relacionadas com a reação, condução e transferência de massa (concentração) [21].

A eficiência da tensão da célula ($\varepsilon_{voltage}$), inclui os efeitos cinéticos irreversíveis e é dada pelo quociente entre a tensão real de operação ($V_{célula}$) e a tensão termodinamicamente reversível da célula (E_{rev}): [3,21]

$$\varepsilon_{voltage} = \frac{V_{célula}}{E_{rev}} \quad (3.5)$$

A tensão real de operação da célula depende da corrente, i obtida a partir de curvas $i-V_{célula}$ [22].

A eficiência de utilização do combustível (ε_{comb}), tendo em conta a ocorrência do crossover, é dada por:

$$\varepsilon_{comb} = \frac{i_{célula}}{i_{célula} + i_{C_2H_5OH}} \quad (3.6)$$

onde $i_{célula}$ é a corrente efetivamente produzida e $i_{C_2H_5OH}$ é a corrente que se gera devido ao crossover [21].

A eficiência elétrica real de uma DEFC, ε_{real} , englobando todas as perdas acima mencionadas pode ser calculada pela equação apresentada de seguida: [21]

$$\varepsilon_{real} = \varepsilon_{rev} + \varepsilon_{voltage} + \varepsilon_{comb} \quad (3.7)$$

3.2.3 Eletroquímica das DEFC: Cinética de Oxidação do Etanol e Redução do Oxigénio

O principal problema das DEFC prende-se com a incompleta electro-oxidação do etanol, devido à dificuldade em quebrar a ligação C-C da sua estrutura molecular, formando-se assim compostos intermediários à base de CO (acetaldeído e ácido acético) que são tóxicos para o catalisador do ânodo, inibindo a formação de CO_2 o que diminui a performance da célula [14,24].

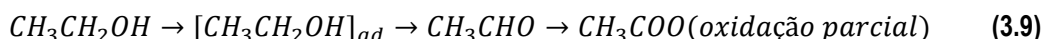
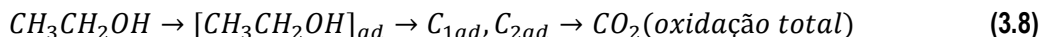
Ainda relacionado com a cinética de oxidação, esta revela-se bastante lenta quando se opera a temperaturas baixas, pelo que esse facto aliado ao mencionado anteriormente constituem um obstáculo à comercialização das DEFC, uma vez que o catalisador ideal que permita superar ao máximo essas dificuldades e otimizar o desempenho da célula ainda não foi encontrado [25].

A ocorrência de *crossover* do etanol do ânodo para o cátodo também compromete a eficiência da célula, visto que há perda de combustível que poderia ser utilizado para produzir corrente elétrica e ao chegar ao cátodo, o etanol entra em competição com o oxigénio causando um efeito de sobre-potencial [22].

A cinética das reações depende de vários fatores como temperatura, concentração, pressão, catalisador e características físicas dos reagentes. Como tal, alguns autores sugerem que as DEFC operem a temperaturas superiores a 90°C [20]. No entanto esta gama de operação não é adequada para as aplicações deste tipo de células, aplicações portáteis.

No entanto, o grande desafio atualmente prende-se com o estudo dos catalisadores, no sentido de melhorar a sua atividade no ânodo, garantindo um desempenho mais elevado com a célula a operar à temperatura ambiente.

O mecanismo de oxidação do etanol é descrito sumariamente pelas seguintes equações: [22]



A atividade do catalisador no que diz respeito à electro-oxidação do etanol, depende essencialmente da distribuição do tamanho das partículas e difusão do catalisador bem como das características do suporte utilizado, normalmente carbono, que devido às suas particularidades permite aumentar a área de contato [24].

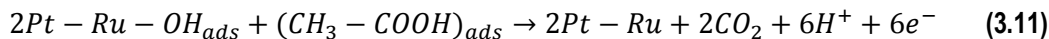
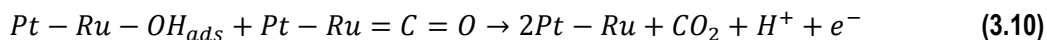
Nos estudos e atividades experimentais já realizados, os catalisadores mais utilizados nas DEFC são à base de platina (Pt). Contudo, um catalisador composto só por platina não garante uma eficiência razoável da célula, pelo que apenas catalisadores multifuncionais (co-catalisadores), constituídos por platina combinada com um outro elemento (usualmente Ru, Sn, Ir, Re), devem ser utilizados nas DEFC para que se possam atingir níveis de performance mais elevados [14], [24].

Dos catalisadores bimetálicos, os até então mais promissores e mais utilizados devido à sua demonstrada capacidade para lidar com o envenenamento do ânodo pelos compostos intermediários são o Pt-Ru (platina combinada com ruténio) e Pt-Sn (platina combinada com estanho). Também os catalisadores trimetálicos, Pt-Ru-based e Pt-Sn-based, correlacionados com os anteriores são comumente utilizados [24].

O melhor desempenho obtido com estes catalisadores, foi atribuído ao efeito bifuncional (mecanismo promotor), ou seja, a presença de espécies como o Ru e o Sn promovem a ativação das moléculas de água, providenciando átomos de oxigénio em locais adjacentes, a valores de potencial mais baixos do que os conseguidos apenas com a platina, o que faz com que haja um aumento na oxidação completa de espécies intermediárias a CO₂. Para além deste facto, estas ligas metálicas modificam a estrutura eletrónica da platina, contribuindo para um melhor mecanismo de adsorção das espécies contendo oxigénio, fenómeno designado por mecanismo intrínseco [14].

Vários estudos apontam para que DEFC a operar com catalisadores bimetálicos Pt-Ru/CB (catalisador de platina e ruténio suportados em carbon black) atingem eficiências mais elevadas, a baixas temperaturas, do que as que operam apenas com catalisador Pt/CB (platina suportada em carbono). Este facto deve-se à adição do Ru promover a desidrogenação e gerar correntes elétricas mais elevadas, devido ao efeito bifuncional [14].

As equações propostas para o mecanismo de reacção do etanol na presença de Ru, são as que a seguir se apresentam: [18]



Os estudos realizados com o catalisador Pt-Sn/C (catalisador bimetálicos de platina e estanho suportado em carbono), revelam que este permite atingir melhores performances que o Pt-Ru/C, uma vez que o estanho é capaz de providenciar espécies oxigenadas para a oxidação dos compostos intermediários (mecanismo bifuncional) e quando ligado à platina fortalece o efeito eletrónico [25].

No entanto, existem dois fatores limitativos da utilização deste catalisador e que afetam a sua performance, nomeadamente o rácio atómico entre as espécies intervenientes (Pt, Sn e C) e o modo de preparação do catalisador [18].

Relativamente ao cátodo é necessário que o material utilizado como catalisador nas DEFC possua uma elevada atividade no que concerne à sua intervenção na reação de redução do oxigénio e ao mesmo tempo uma elevada tolerância ao etanol [14].

Segundo a literatura, parece haver um consenso na eleição de um catalisador à base de platina com suporte de carbono para o cátodo, uma vez que se observam melhorias significativas na cinética da reação de redução do oxigénio [18].

Os estudos efetuados com este catalisador revelaram que o aumento na concentração de platina leva a valores mais elevados da área específica da reação, o que resulta em melhores performances das células [14,18].

No entanto, no cátodo ocorre a competição entre o oxigénio e o etanol proveniente do crossover pelos locais da superfície ativa disponíveis, pelo que alguns autores sugeriram a adição de um segundo metal ao catalisador para promover a cinética da reação de redução do oxigénio.

Assim, as combinações largamente mais investigadas até então são os catalisadores bimetálicos Pt-Co/CB (catalisador composto por platina e cobalto suportado em carbono) que permite atingir bons desempenhos na gama de temperaturas de 60°-100°C e Pt-Pd/CB (catalisador composto por platina e paládio suportados em carbono) que apresenta uma maior tolerância ao etanol do que a platina por si só.

Alguns autores sugerem ainda a substituição dos catalisadores à base de platina por metais de transição com o intuito de contornar o efeito de crossover através da membrana. Contudo, estes compostos são instáveis em determinadas condições, o que compromete a sua aplicabilidade [14,18].

No que concerne às DEFC, ainda existem poucos estudos nesta área o que constitui um entrave à sua comercialização, uma vez que o catalisador, aliado a outros fatores, influencia diretamente o desempenho da célula, pois intervém ao nível das reações eletroquímicas que nesta ocorrem. É assim fundamental que a investigação nesta área prossiga no sentido de otimizar o desempenho da DEFC, viabilizando a sua introdução no mercado.

3.3 Princípio de funcionamento

Como já foi mencionado anteriormente, o princípio de funcionamento de qualquer célula de combustível baseia-se na conversão de energia química em energia elétrica. No caso particular das DEFC, a energia elétrica é produzida a partir da energia química contida no etanol, num processo que envolve as reações eletroquímicas: oxidação do etanol e redução do oxigénio [3].

A estrutura destas células é em tudo semelhante à de outras células, utiliza uma PEM como eletrólito e as principais diferenças estabelecem-se ao nível dos MEA e do catalisador utilizado.

Assim, a estrutura de uma DEFC é composta pela PEM, que se situa entre o ânodo e o cátodo. Em cada um dos lados desta membrana estão colocadas duas camadas de catalisador, uma do ânodo e outra do cátodo e é nestas onde ocorrem as reações eletroquímicas. A estas são sobrepostas as camadas de difusão, também uma de cada lado, que funcionam como um canal de transporte para os reagentes promovendo a sua distribuição pelos locais ativos do catalisador. Estes três componentes sobrepostos e compactados correspondem à denominada MEA [26].

As DEFC possuem ainda camadas isolantes e duas placas coletoras de corrente elétrica que recolhem a corrente elétrica gerada na célula.

Deste modo, a solução aquosa de etanol, que atua como o combustível, é alimentada do lado do ânodo onde, com a intervenção do catalisador, é promovida a reação de oxidação do etanol, com a libertação de CO_2 , alguns prótons e eletrões (Equação 3.12). Estes prótons são transportados até ao cátodo através da PEM, enquanto os eletrões atravessam para o lado do cátodo por um circuito elétrico externo à célula. No cátodo, o oxigénio do ar atua como o oxidante, reagindo com os prótons e eletrões, formando água (Equação 3.13) [15].

Na **Figura 3.1**, encontra-se representado um esquema simples sobre o princípio de funcionamento de uma DEFC.

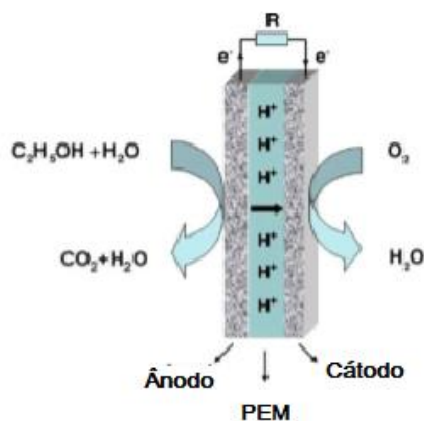
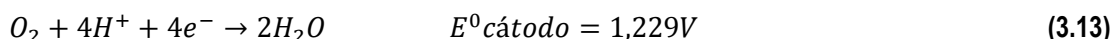


Figura 3. 1: Esquema do princípio de funcionamento de uma DEFC. [16]

A oxidação do etanol que ocorre no ânodo é descrita pela seguinte equação: [22]



O dióxido de carbono resultante tem que ser separado dos restantes produtos da reação. Como a membrana é impermeável aos gases, este move-se em contra-corrente em direção à saída, emergindo através da camada catalisadora do ânodo, sob a forma de bolhas. Os eletrões fluem através de um circuito externo, gerando corrente elétrica no seu percurso até ao cátodo e os prótons atravessam a membrana também até ao cátodo, onde ocorre a redução do oxigénio, de acordo com a equação que se segue: [22]



A água formada na reação move-se em contra corrente em direção à saída do cátodo ou, em sentido contrário, até ao ânodo, sob condições de operação específicas [18].

A equação geral, resultante da combinação das duas reações eletroquímicas que ocorrem, no ânodo e no cátodo, pode ser escrita da seguinte forma: [22]



3.4 Estado de arte das DEFC

Nas últimas décadas tem-se verificado uma crescente atenção dos investigadores no que concerne às DEFC, uma vez que, como já foi referido previamente, estas apresenta inúmeras vantagens relativamente às DMFC especialmente a nível ecológico.

No entanto, como qualquer outra tecnologia, as DEFC apresentam ainda alguns problemas relacionados com o seu desempenho e eficiência que constituem barreiras à sua comercialização e imposição no mercado, pelo que os investigadores têm centrado os seus estudos nesses parâmetros. A ideia passa por averiguar como cada componente da célula influencia o seu desempenho e qual o arranjo estrutural que otimiza a relação rendimento/custo da célula.

A concentração de etanol é um dos fatores que influencia o desempenho de uma DEFC e está intrinsecamente ligada à ocorrência de *crossover*, no qual o combustível alimentado ao ânodo atravessa o eletrólito em direção ao cátodo, criando um potencial misto no lado do cátodo e a uma clara perda de combustível o que se reflete diretamente num decréscimo no desempenho da célula [18].

Pereira et al. [13] concluiu no seu estudo que concentrações mais elevadas de etanol resultam num rendimento mais baixo da célula devido a uma maior taxa de *crossover* gerada. No entanto, utilizando concentrações mais baixas de etanol, os resultados expressaram uma redução significativa na produção de eletricidade da célula.

Assumpção et al. [25], estudaram o efeito de diversas concentrações de etanol, monitorizando o rácio ácido acético/acetaldeído, no desempenho da célula e verificaram que o aumento da concentração era acompanhado por um aumento da densidade energética, até uma determinada concentração (1,0 mol/L) a partir da qual o desempenho da célula diminuía devido ao aumento do *crossover*.

Ekdharmasuit et al. [27], avaliaram os efeitos do *crossover* e da cinética de electro-oxidação do etanol no desempenho da célula, alimentado a dois sistemas diferentes, num dos quais a DEFC possuía uma camada microporosa (MPL) no ânodo, diferentes concentrações de etanol. Deste estudo, puderam apurar que a concentração ótima de etanol dependia do *design* estrutural do ânodo e da intensidade de corrente de operação da célula. Dos resultados obtidos, os investigadores concluíram ainda que para baixas intensidades de corrente, um aumento na concentração de etanol, diminui o seu rendimento energético devido ao *crossover*. Para intensidades de corrente mais elevadas, é requerida uma concentração de etanol maior no ânodo, no entanto, a contribuição benéfica que essa concentração tem para a cinética da reação de oxidação do etanol é anulada pelo efeito do *crossover*. Os mesmos autores, aferiram ainda que a DEFC a operar sem MPL atingiu, no geral, melhores desempenhos que a DEFC com MPL, devido à resistência adicional à transferência de massa que esta camada origina, mesmo com elevadas concentrações de etanol. Assim, comparando as intensidades de corrente atingidas pelas duas diferentes células, para a mesma concentração de etanol, ficou comprovado que a melhoria conseguida na cinética da reação pela diminuição da resistência à transferência de massa é mais relevante e que se sobrepõe ao *crossover* resultante de elevadas concentrações de etanol na camada catalítica do ânodo.

Como já foi mencionado, a otimização do desempenho de uma DEFC é realizada através de diferentes combinações dos vários componentes que constituem a sua estrutura, como a membrana permutadora de protões (PEM), as camadas de difusão e as camadas catalíticas. Já foram efetuados alguns estudos nos quais se efetuam comparações entre os resultados obtidos com diferentes componentes da célula.

Andreadis et al. [28], efetuou um estudo no qual foi avaliado o efeito dos diferentes parâmetros de operação de uma DEFC no *crossover*, na geração de corrente elétrica dita parasita e no desempenho da célula na sua totalidade. Relativamente à concentração de etanol, estes investigadores constataram que existe um valor ótimo (1,0 mol/L) para o qual a célula atinge o valor máximo de densidade energética e que o aumento da concentração aumenta o efeito de *crossover* e da formação de um potencial misto, resultando numa diminuição do desempenho da célula.

No que concerne ao catalisador, *Andreadis et al.* [28], comprovou que o aumento da concentração de platina na camada catalítica do ânodo e do cátodo tem um efeito direto no desempenho da célula, originando maiores valores de densidade energética, visto que a área específica para a ocorrência das reações aumenta. Relativamente às camadas de difusão, o aumento da sua porosidade até um certo ponto resultou num maior rendimento energético da célula, apesar do aumento do efeito do potencial misto.

Um outro aspeto importante e intrinsecamente ligado ao efeito de crossover investigado por *Andreadis et al.* [28] foi a espessura da membrana permutadora de prótons. Dos resultados obtidos, foi possível inferir que a utilização de membranas com maior espessura permite diminuir os efeitos de *crossover*, das correntes elétricas ditas parasitas e dos valores de potencial misto o que é benéfico para o desempenho da célula. Contudo, estes investigadores concluíram que para intensidades de corrente mais baixas, é necessária a utilização de uma membrana com maior espessura para atenuar o efeito das elevadas taxas de *crossover* registadas, enquanto que operando a intensidades mais elevadas, a utilização de uma membrana mais fina é adequada, coadjuvando na redução do sobrepotencial óhmico que se traduz em valores de rendimento da célula mais elevados.

Pereira et al. [13], para além do efeito da concentração de etanol, estudaram ainda o efeito de diferentes concentrações de catalisador no lado do ânodo (4 mg/cm² e 2 mg/cm² de Pt-Ru black), diferentes tipos de camadas de difusão (CC, CP e ELAT) e diferentes espessuras de membrana (*Nafion*® 117 e *Nafion*® 115), no desempenho de uma DEFC.

No que diz respeito à membrana, a de maior espessura (*Nafion*® 117) apresentou melhores resultados no geral, quando comparada com a de menor espessura, uma vez que apesar de uma membrana com menor espessura ter menores resistências óhmicas, as taxas de *crossover* de etanol e água são elevadas, sobrepondo-se ao efeito benéfico sobre a resistência. Relativamente à concentração de catalisador, verificou-se um declínio no desempenho da célula quando se reduziu a carga de catalisador no ânodo.

Das três camadas de difusão testadas, *Pereira et al.* [13], concluíram que para intensidades de corrente mais baixas, a utilização de papel de carbono (CP) é vantajosa tendo em conta que este material é menos poroso, garantindo menores taxas de *crossover* de água e etanol. Operando com intensidades de corrente mais elevadas, o uso de tecido de carbono (CC) ou ELAT é mais adequada, visto que estes materiais possuem maiores espessuras, reduzindo a quantidade de água e etanol que atravessa a membrana. Da combinação de todos estes fatores resulta um arranjo estrutural da DEFC que garantirá a otimização do seu desempenho.

De notar que, relativamente aos catalisadores utilizados nas DEFC, existem inúmeras combinações de elementos que podem ser utilizados, tendo vindo a ser testadas várias dessas conjugações ao longo das últimas décadas por diversos investigadores. A comparação dos resultados obtidos permite ir inferindo acerca de quais as combinações mais eficazes e que mais contribuem para aprimorar o desempenho e rendimento das DEFC.

Zhou et al. [29], testaram vários catalisadores bimetálicos e trimetálicos à base de platina, com o objetivo de descobrir quais os que apresentam melhor adequabilidade no que diz respeito à promoção da reação de oxidação do etanol. Os resultados obtidos indiciam que o estanho (Sn), ruténio (Ru) e volfrâmio (W) são os aditivos que exercem um efeito mais positivo sobre a reação de eletro-oxidação do etanol, de acordo com a seguinte sequência: Pt-Sn/CB > Pt-Ru/CB > Pt-W/CB > Pt-Pd/CB > Pt/CB.

Deste modo, os testes realizados permitiram aos investigadores inferir que as combinações Pt-Pd/CB e Pt/CB não são boas soluções para a oxidação do etanol. Por outro lado, foi possível constatar que a adição de Ru e W à Pt aumentou substancialmente a atividade do catalisador, promovendo a oxidação do etanol, pelo que a aplicação destes catalisadores é recomendada para a otimização do desempenho destas células.

Um estudo inovador realizado por *Wang et al.* ^[30], demonstrou que o desempenho de uma DEFC pode ser promovido pela utilização de uma camada catalítica do ânodo estruturada em dupla camada. Esta dupla camada, quando comparada com uma camada catalítica simples, originou melhores resultados de atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol, bem como uma maior produção de ácido acético e CO₂. Estes resultados sugerem que a aplicação de uma camada catalítica do ânodo estruturada em dupla camada promove a reação de oxidação do etanol, o que se traduz num melhor desempenho da célula.

Apesar de haver pouca investigação relacionada com a temperatura, esta também constitui um parâmetro importante para o desempenho da célula, devido à influência que exerce nas reações eletroquímicas e nos fenómenos de transporte de massa.

Heysiattalab et al. ^[31], realizaram um estudo no qual foi avaliado o efeito do aumento da temperatura ao longo do tempo de operação da célula. Através dos resultados alcançados, foi possível concluir que o aumento da temperatura atua na promoção da taxa das reacções de oxidação do etanol e redução do oxigénio, no aumento da condutividade da membrana e no aumento da concentração de etanol e oxigénio nas camadas catalíticas. Todos estes factores resultam num melhor desempenho da DEFC.

Song et al. ^[32] também efetuaram um estudo no qual foi analisada a taxa de crossover de etanol a diferentes temperaturas e concentrações de combustível. Os resultados obtidos sugerem que a taxa de crossover aumenta com o aumento da concentração de etanol e com o incremento da temperatura. Apesar deste facto, os investigadores constataram que o aumento da temperatura promove o desempenho da DEFC, ou seja, esta atinge um nível de desempenho mais elevado para temperaturas da célula mais altas.

Tendo em conta o mencionado nesta secção, apesar dos estudos já realizados sobre os vários componentes e parâmetros de uma DEFC e o modo como influenciam o seu desempenho, ainda existe muito a ser feito nesta área para que os principais problemas que afetam o desempenho da célula possam ser ultrapassados e assim se atinja um patamar de otimização que permita a comercialização das DEFC e cuja relação custo/eficácia seja competitiva com as atuais opções disponíveis no mercado.

A aposta para o futuro das DEFC será a continuação da investigação direccionada para a utilização de diferentes componentes/materiais e/ou diferentes combinações de componentes no sentido de alcançar o arranjo estrutural que otimize o desempenho da célula, de acordo com as condições de operação.

3.5 Vantagens e Desvantagens das DEFC

As DEFC pertencem ao grupo das PEMFC, sendo a sua principal vantagem, quando comparadas com as restantes células de combustível deste grupo, o facto de utilizarem o etanol como combustível visto que, como já foi mencionado anteriormente este não é tóxico, é um biocombustível e pode ser obtido em grandes quantidades com o mínimo impacte ambiental, a partir de fontes de energia renováveis, praticamente não produz emissões nocivas para a atmosfera, é fácil de obter, transportar e armazenar e possui uma elevada potência energética [13,16].

Quando comparado com o metanol, o etanol apresenta taxas de crossover menores, uma vez que a sua molécula é maior, e afeta de forma menos severa o desempenho do cátodo, pelo que a atenção dos investigadores nas últimas décadas se tem voltado para a utilização deste álcool como alternativa ao metanol [21].

Apesar das vantagens referidas as DEFC apresentam também grandes desvantagens cuja investigação nos últimos anos se tem focado em tentar ultrapassar: a lenta cinética da reação eletroquímica no ânodo, a incompleta oxidação do etanol a CO_2 devido à dificuldade em quebrar a sua ligação C-C, à formação de compostos intermediários e ainda ao atravessamento do etanol do ânodo para o cátodo [22,24].

Estas desvantagens não constituem dados adquiridos e podem ser ultrapassadas, contudo é necessário que se continue a realizar investigação nesta área para colmatar essas lacunas.

Dos estudos até então realizados, é possível inferir que o atravessamento do etanol pode ser contornado através de mudanças na estrutura dos diferentes componentes da célula (membrana, catalisadores e camadas de difusão) até se atingir um arranjo que possibilite a diminuição do crossover, sem comprometer o desempenho da célula, que deverá ser otimizada tanto quanto possível [13].

Contudo, o principal desafio para resolver os problemas da lenta cinética da reação eletroquímica no ânodo e a incompleta oxidação do etanol passa por desenvolver eletro-catalisadores para o ânodo mais eficazes que promovam a reação de oxidação do etanol e consequentemente diminuam o envenenamento do ânodo pelos compostos intermediários, permitindo obter melhores resultados no que diz respeito ao desempenho da célula [24].

3.6 Aplicabilidade das DEFC

Apesar das DEFC ainda serem bastante recentes no mercado, as suas características promissoras fazem antever que estas terão um papel fundamental na nova era, como uma solução de energia limpa e renovável.

Presentemente, as células de combustível têm sido utilizadas em aplicações estacionárias para fornecer eletricidade a pequenas comunidades e também como geradores providenciando água quente e aquecimento para zonas residenciais. Estas permitem baixar os custos energéticos em cerca de 20% a

40% quando comparadas com as tecnologias convencionais, o que as torna numa tecnologia bastante atractiva [18].

A sua aplicação estende-se também aos transportes como scooters, autocarros e comboios. Um exemplo prático da sua utilização nesta área foi a utilização de uma DEFC num veículo de corrida, em 2007, na Eco-Maratona da Shell pela Universidade de Offerburg. Esta demonstração foi considerada impressionante devido à maior simplicidade e facilidade de aplicação de motores movidos a DEFC, que requerem uma área bastante menor do que aqueles que utilizam células de combustível de hidrogénio [18,20].

Contudo, a área onde a aplicabilidade das DEFC é mais promissora e para a qual têm sido enveredados todos os esforços no sentido de fazer esta tecnologia singrar é nas aplicações portáteis, em substituição das atuais baterias de dispositivos como telemóveis, computadores portáteis, PDA's, pagers, câmaras de vídeo e ainda em dispositivos remotos de baixa energia como aparelhos auditivos, alarmes domésticos, detetores de fumo e fechaduras de hotéis. A grande vantagem do uso das DEFC é que estas fornecem energia por um período de tempo mais longo do que as atuais baterias. Um exemplo é a criação da EOS Direct Ethanol Fuel Cell pela NDC Power, que consiste num dispositivo alimentado por etanol e ar e que é utilizado com sucesso nas aplicações portáteis (ver Figura 3.2) [18,20].



Figura 3. 2: Aplicação de uma EOS Direct Ethanol Fuel Cell. [21]

A companhia *Horizon Fuel Cell* tem vindo a desenvolver aplicações portáteis utilizando as células de combustível. Alguns exemplos são o *Fuel Cell Car Science Kit*, o *Hydrogen Education Kit* e o *Bio-Hydrogen Discovery Kit*. Um dos seus produtos utiliza uma DEFC como fonte energética e tem sido aplicado em projectos escolares [18,20].

3.7 Sumário e Objetivos do Presente Trabalho

Na presente dissertação, foi efetuada uma introdução à temática das células de combustível no geral, para que se pudesse contextualizar e introduzir o conceito das células de combustível de etanol direto com alimentação passiva (DEFC).

Assim, efetuou-se um resumo das principais características das DEFC, vantagens, desvantagens e a sua aplicabilidade no quotidiano. De forma mais aprofundada foram abordados os tópicos relativos ao seu princípio de funcionamento e aos seus fundamentos termodinâmicos e eletroquímicos.

Como foi possível constatar, o principal desafio prende-se com a comercialização das DEFC, uma vez que ainda existem bastantes obstáculos a serem ultrapassados para que estas possam ser colocadas no mercado e competir com as atuais baterias utilizadas em aplicações portáteis.

Para superar estas contrariedades, os investigadores têm enveredado esforços no sentido de estudar os vários componentes das células, com destaque para a membrana, catalisadores e camadas de difusão, de modo a descobrir qual a influência de cada um no seu desempenho.

O principal objetivo prende-se com a otimização do desempenho da célula, contornando os problemas associados ao *crossover* de etanol e à cinética das reações eletroquímicas.

No entanto, verifica-se que ainda há muito poucos estudos no que diz respeito a DEFC a operar à pressão atmosférica, a baixas temperaturas e em modo passivo, sendo estas condições as mais favoráveis para a sua utilização em aplicações portáteis.

Assim sendo, o principal objetivo da presente dissertação centra-se na aplicação de um novo catalisador a utilizar do lado do ânodo e no estudo da sua influência no comportamento e desempenho da célula. A par deste parâmetro, será também estudado o efeito de diferentes concentrações de etanol e de diferentes espessuras da membrana e diferentes camadas de difusão no desempenho da célula.

No final, deverá ser possível propor uma nova configuração da célula de combustível que se traduza na otimização do seu desempenho e eficiência.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

A obtenção de resultados que sustentem e contribuam para o desenvolvimento e otimização das DEFC, foi realizada através de diversos ensaios experimentais levados a cabo numa célula com alimentação passiva de etanol direto em interface com uma estação de testes eletroquímica (Zahner – EletriK GmbH & Co. KG.) diretamente ligada ao *software Thales USB*. Foram testadas diferentes configurações da célula, variando algumas condições, nomeadamente espessura da membrana, tipo de material das camadas de difusão, concentração/carga do catalisador, tipo de catalisador e concentração de etanol.

4.1 Design e Estrutura de uma DEFC Passiva

Uma DEFC passiva é constituída por diversos componentes, estruturados em diferentes camadas que se sobrepõem, como é demonstrado nesta secção.

- Membrane electrode assembly (MEA)

A MEA corresponde a uma membrana impregnada com uma camada catalítica de cada um dos seus lados. As camadas catalíticas formam uma área de 25 cm^2 ($5 \times 5 \text{ cm}$) no centro da membrana, cuja área total é de 110 cm^2 ($10 \times 10 \text{ cm}$).

Nos ensaios foram utilizadas membranas de *Nafion™* com diferentes espessuras, nomeadamente *Nafion™* 212, 115 e 117.

As cargas de catalisador e o tipo de catalisador utilizado foram dois parâmetros também variados em diferentes ensaios.

Assim, foram testadas membranas, *Nafion™* 212, 115 e 117, com uma carga de catalisador do lado do ânodo de 4 mg/cm^2 de Pt-Ru/CB (Platina e Ruténio suportados em carbono) e 2 mg/cm^2 de Pt/CB (Platina suportada em carbono) do lado do cátodo.

Foram ainda testadas membranas de *Nafion™* 117 com uma carga de catalisador do lado do ânodo de 4 mg/cm^2 de Pt-Sn/CB (Platina e Estanho suportados em *carbon black*) e 4 mg/cm^2 de Pt/CB do lado do cátodo, mas preparadas de formas diferentes e com diferentes cargas de metal.

Foi ainda testada uma outra membrana *Nafion™* 117, onde o catalisador foi impregnado nas camadas de difusão e não diretamente nesta. As cargas utilizadas foram as mesmas que nas situações anteriores, 4 mg/cm^2 de Pt-Sn/CB do lado do ânodo e 4 mg/cm^2 de Pt/CB do lado do cátodo.

A **Figura 4.1** ilustra, de forma genérica, uma membrana de *Nafion™*.



Figura 4. 1: Exemplo de uma membrana de Nafion™.

- Camadas de difusão

Como já foi mencionado anteriormente existem diferentes tipos de camada de difusão que são constituídas por uma camada de suporte à base de fibras de carbono e cujas características diferem na sua espessura e porosidade.

Deste modo, para os ensaios realizados foram selecionadas as seguintes camadas de difusão a testar: tecido de carbono (CC: *carbon cloth*), papel de carbono (CP: *carbon paper*) e CC com MPL, uma camada porosa (microporous layer). De notar que dentro da gama de tecido de carbono existem duas espessuras diferentes, uma dita normal, mais comumente utilizada e uma outra mais grossa, sendo que foram testadas (ver Tabela 4.1).

De notar que as camadas de difusão selecionadas foram sendo variadas em diferentes ensaios, mas apenas do lado do ânodo, sendo que a camada de difusão utilizada no lado do cátodo foi sempre CC normal.

Na **Figura 4.2** encontram-se cada um dos tipos de camada de difusão utilizados nos testes realizados.

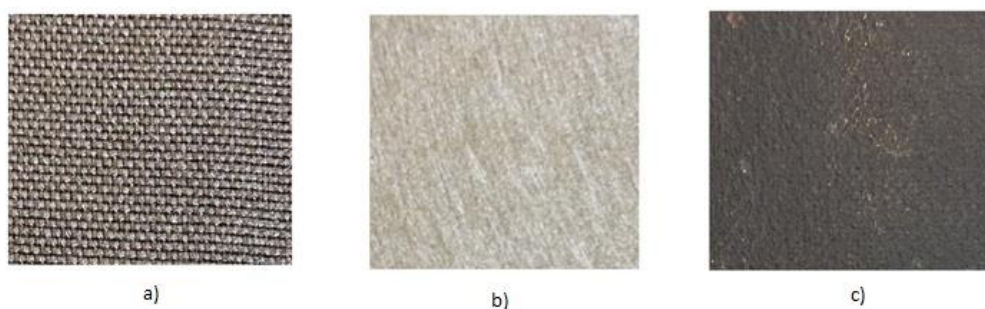


Figura 4. 2: Camadas de difusão: a) tecido de carbono (CC); b) papel de carbono (CP); c) Tecido de Carbono com MPL.

- Placas Coletoras

As placas coletoras da corrente elétrica utilizadas na DEFC em estudo são em aço inox e possuem uma espessura de 0,5 mm. Estas placas são perfuradas, tendo no seu total 36 furos circulares centrados, de 6 mm de diâmetro cada, ocupando na sua totalidade uma área de 10,2 cm² e que permite o fluxo dos reagentes das reações eletroquímicas.

Na **Figura 4.3**, é possível visualizar as placas colectoras que constituem a DEFC utilizada nos testes realizados.

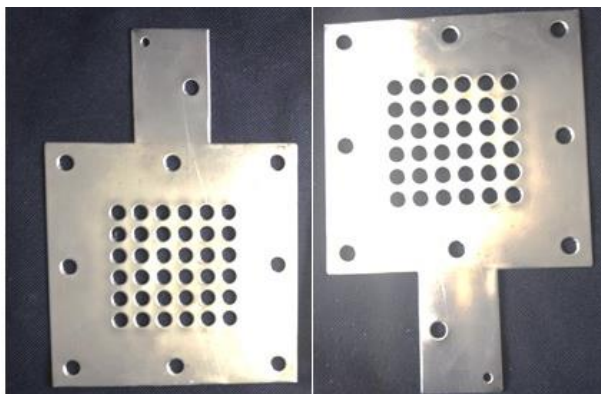


Figura 4. 3: Placas coletoras perfuradas em aço inox.

- Placas de borracha isolantes

As placas isoladoras em borracha, visíveis na **Figura 4.4**, têm como principal função evitar o contato elétrico entre as placas coletoras e as placas externas (placas de acrílico). São formadas por uma abertura quadrada no seu centro que possui uma área de 5x5 cm², permitindo assim o fluxo dos reagentes intervenientes nas reações. No entanto, estas placas não têm qualquer intervenção nas reações eletroquímicas que ocorrem na célula.



Figura 4. 4: Placas isolantes em borracha.

De notar que a DEFC testada nesta dissertação, possuía ainda duas camadas de plástico com o mesmo formato e configuração das placas de borracha, localizadas entre as placas coletoras e as placas de borracha, uma do lado do ânodo e outra do lado do cátodo, de forma a garantir um melhor isolamento e a minimizar as perdas.

▪ Placas em Acrílico Terminais

As placas em acrílico (**Figura 4.5**) têm como funcionalidade fornecer proteção e suporte a toda a célula, aplicando uma pressão adicional sob todos os elementos estruturais da mesma, permitindo assim prevenir a ocorrência de fugas para o exterior.

Cada placa tem uma espessura de 10 mm e encontram-se conectadas por oito parafusos que se distribuem em seu redor, cada um com 6,2 mm de diâmetro.

A placa do lado do ânodo possui ainda uma câmara de 5 mm, que funciona como um reservatório no qual é introduzida a solução de etanol ou a água.

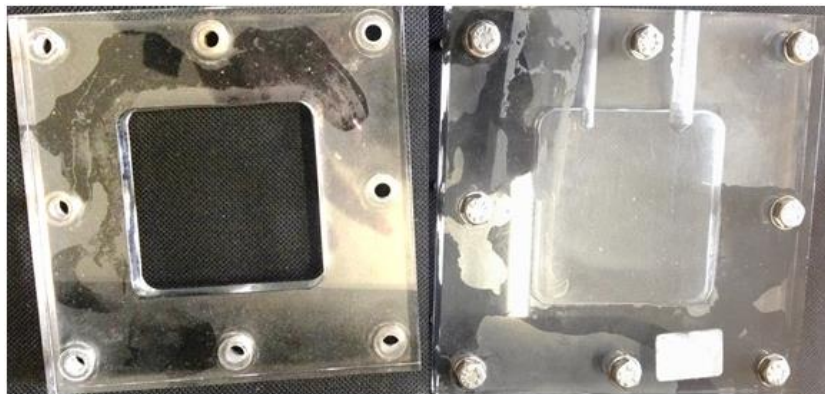


Figura 4. 5: Placas em acrílico externas (terminais) do lado do cátodo (a) e do lado do ânodo (b).

Tendo em conta todas as partes constituintes da célula descritas anteriormente, a montagem da DEFC final tem a seguinte estrutura:

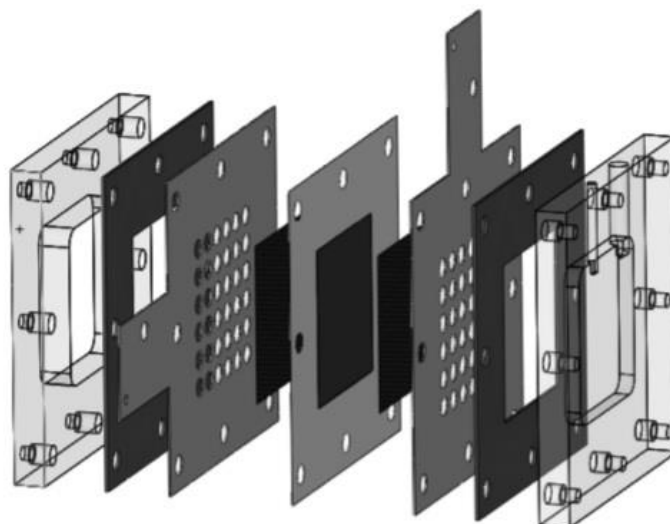


Figura 4. 6: Estrutura de uma DEFC passiva. [14]

Na Figura 4.7, está representada a DEFC passiva utilizada nos testes eletroquímicos realizados nesta dissertação.

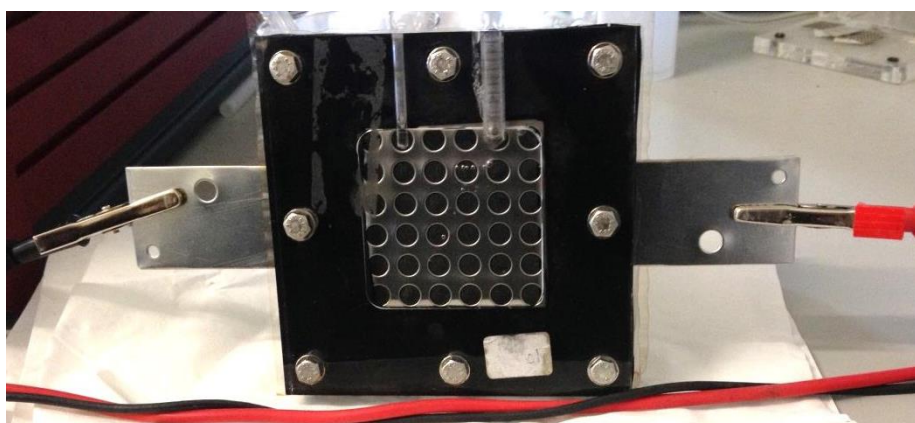


Figura 4. 7: DEFC passiva comercializada.

A tabela seguinte resume todas as especificações e características dos elementos estruturais de uma DEFC, descritos anteriormente e utilizados na realização dos estudos experimentais.

Tabela 4. 1: Especificações dos diferentes componentes da DEFC passiva.

Especificações dos Componentes da DEFC		
Área Total da Célula	100cm ²	
Área Ativa da Célula	25 cm ²	
COMPONENTES	MATERIAL	DIMENSÕES (cm)
Placas Terminais	Acrílico	10x10x1
Placas Isolantes	Borracha	10x10x0,1
Placas Coletoras Perfuradas	Aço Inox	10x10x0,05

COMPONENTES	MATERIAL	REFERÊNCIA	ESPESSURA (mm)	FABRICANTE
Camadas de difusão	Tecido de Carbono (normal)	CC-G-5N	0,400	Quintech
	Tecido de carbono (mais grosso)	CC-G-8N	0,425	
	Tecido de Carbono com MPL	W1S1005	0,410	
	Papel de Carbono (normal)	EC-TP1-030T	0,190	
Membrana	Nafion 212		0,0508	
	Nafion 115		0,127	
	Nafion 117		0,183	

4.2 Estrutura e Composição da Estação Experimental

Os testes realizados com a DEFC passiva, foram efectuados recorrendo a uma estação de teste eletroquímica, comercializada pela Zahner – EletriK GmbH & Co. KG. Este equipamento possui dois fios que se ligam diretamente às placas coletoras de corrente da célula (um para o lado do ânodo e outro para o lado do cátodo) e está ainda ligado a um software, designado por Thales USB, permitindo assim efetuar o registo contínuo da intensidade e tensão da célula e assim gerar as curvas de polarização para que seja possível calcular a potência da célula ao longo de todo o ensaio, sendo que a potência é obtida multiplicando a tensão pela intensidade de corrente. A célula foi operada em modo galvânico, logo foi imposta uma determinada corrente e medida a respetiva tensão.

Na **Figura 4.8** é possível visualizar a estação de teste e o software utilizado para obter os resultados.

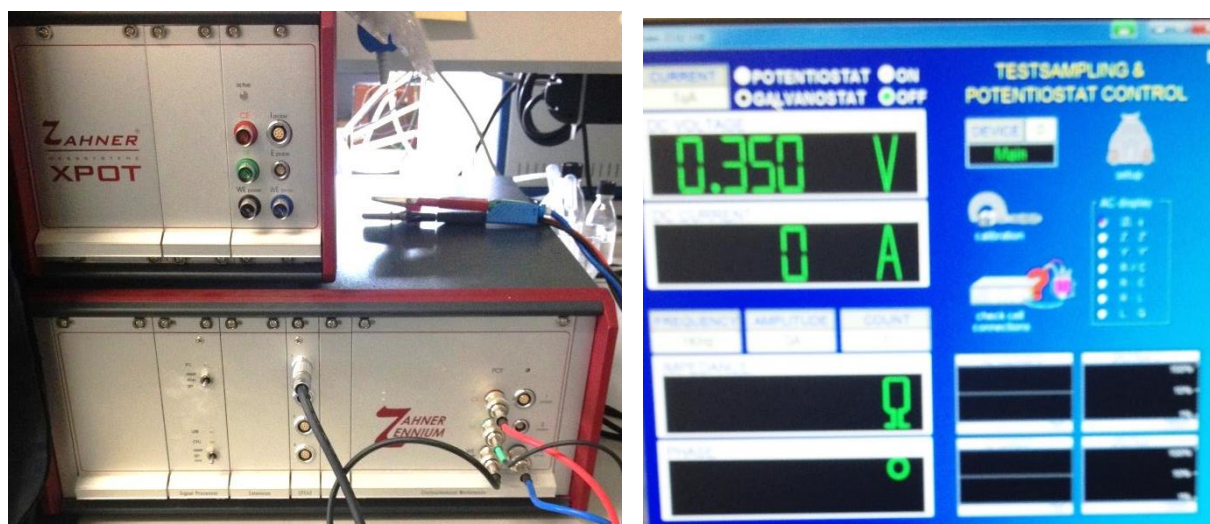


Figura 4. 8: Unidade de teste e software utilizados nos ensaios realizados com a DEFC passiva.

4.3 Procedimento Experimental

De cada vez que se realizaram os testes eletroquímicos com a DEFC passiva, foi seguido o seguinte procedimento experimental:

1. Foi inserida a solução de etanol, previamente preparada, no reservatório da célula, cuja localização e configuração já foram descritas anteriormente, de modo a que este ficasse no máximo da sua capacidade.
2. Os fios, ligados ao equipamento, foram conectados a cada uma das respetivas placas coletoras (ânodo e cátodo).
3. Ligou-se o equipamento e o computador, acedendo logo de seguida ao software Thales USB e foram configurados os parâmetros de acordo com o pretendido para a realização do teste, nomeadamente, a colocação do software em modo galvanostático.
4. Aguardou-se 15 minutos com a célula em circuito aberto para que esta atingisse o estado estacionário. Findo este tempo, aplicou-se um passo constante de 1 mA, a cada 3 minutos, numa gama de intensidade desde 0 (condições de circuito aberto) até ao máximo de intensidade que a célula, nas condições de teste, permitia atingir.
5. Para cada valor de intensidade imposto, efetuou-se o registo do valor da tensão correspondente para posteriormente calcular a potência da célula.
6. O fim de ensaio era assim ditado quando a tensão descia para valores menores que 0,100 V.
7. Para cada concentração testada, efetuaram-se no mínimo dois ensaios, calculando-se de seguida o erro relativo entre os mesmos, que deveria ser inferior a 10%. Caso tal não acontecesse, era realizado um novo ensaio com a mesma concentração até se obterem erros inferiores a esse limite.
8. No final de cada ensaio, o software era desligado, seguido do equipamento e do computador.
9. A solução de etanol foi retirada do reservatório e foi colocada água.

CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES:

As soluções de etanol foram testadas sempre da menor para a maior concentração. A passagem para a concentração seguinte foi determinada pelo desempenho obtido com a concentração imediatamente anterior. A título de exemplo, após operar com uma concentração de 2M de etanol, caso o desempenho desta se tenha revelado melhor que o da concentração 1M, é caso para avançar com o teste da concentração 3M, repetindo-se este ciclo sucessivamente até se obter um desempenho inferior aos anteriores.

Após a realização de testes com uma determinada concentração, o reservatório da célula era preenchido com água e mantido assim durante cerca de 30 a 60 minutos, como uma forma de “lavar” a célula. Apenas após esse intervalo de tempo, dava-se início aos testes com a concentração seguinte.

A preparação de cada solução de etanol foi realizada em balões volumétricos de 50 mL e recorrendo a pipetas graduadas.

A cada concentração de etanol, correspondia um volume de uma solução de etanol a 99,5% Vol que era necessário pipetar, sendo depois o volume total da solução final (50 mL) feito com água destilada.

Assim sendo, a preparação das soluções de etanol a testar foram preparadas tendo em conta as proporções representadas na **Tabela 4.2**.

Tabela 4. 2: Volumes a pipetar de etanol para preparação das soluções a testar.

Concentração (mol/dm ³)	Volume a pipetar (mL)
1	3
2	6
3	9
4	12
5	15
6	18

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já foi referido nesta dissertação, o principal objetivo da mesma centrava-se no estudo de uma configuração da célula de combustível que espelhasse a otimização e fiabilidade dos resultados obtidos quando se opera com diferentes concentrações de etanol, para que nos possamos aproximar cada vez mais da transposição destas células dos laboratórios para o mercado das aplicações portáteis, com características que as permitam ser competitivas o suficiente para aí se manterem e se imporem como uma alternativa energética.

Deste modo, os testes eletroquímicos foram realizados numa célula de combustível com uma área ativa de 25 cm² na qual foram sendo mudados alguns parâmetros da sua configuração a fim de testar a sua influência nos resultados obtidos e poder retirar algumas conclusões sobre como alcançar o design ótimo.

Assim, o parâmetro operacional estudado foi a influência da concentração de etanol e os parâmetros configuracionais analisados foram o efeito da espessura das membranas utilizadas, a técnica utilizada na preparação das membranas, a carga e tipo de catalisador impregnado nas membranas e o material das camadas de difusão (espessura/porosidade). Ao variar de modo sistemático estes parâmetros, é possível avaliar a influência de cada um no desempenho da célula de combustível e selecionar as conjugações que traduzem uma maior eficiência global da célula.

A obtenção dos resultados expressos neste capítulo foi realizada de acordo com o descrito no capítulo transato, “Procedimento Experimental e Descrição da Unidade Experimental”. De acordo com o mencionado nesse capítulo, os testes realizados permitiram obter um registo contínuo da intensidade e tensão da célula para que fosse possível construir as curvas de polarização e as curvas de potência, que serão apresentadas no presente capítulo.

A potência gerada por unidade de área da célula de combustível, expressa em mW/cm², foi calculada através da seguinte equação:

$$Potência = Intensidade de Corrente \left(\frac{mA}{cm^2} \right) \times Tensão (V) \quad (5.1)$$

Os resultados obtidos foram divididos de acordo com os sub-capítulos que se seguem, sendo que cada um faz referência a um determinado efeito em estudo. Esses resultados estão apresentados sob a forma de curvas de polarização, que relacionam a tensão (V) com a corrente específica (A/cm²) e sob a forma de curvas de potência, que relacionam a potência específica (mW/cm²) com a corrente específica (A/cm²).

Importante referir que a tensão utilizada no cálculo da potência específica foi obtida através da média das tensões de dois ensaios realizados ditos concordantes, ou seja, com um erro inferior a 10%.

De notar ainda que, para o cálculo da corrente específica, os valores de intensidade de corrente (mA) obtidos através do software Thales USB, foram divididos pela área útil da célula, isto é, apesar da área ativa da membrana ser de 25 cm², as placas coletoras possuem 36 furos com um diâmetro de apenas 6 mm através do qual passam os reagentes pelo que a área ativa fica então reduzida a uma área útil de 10 cm², sendo este o valor utilizado no cálculo da corrente específica.

Dado o volume de resultados gerados ao longo dos testes, as tabelas com os dados da intensidade, tensão e potência foram reportadas para os Apêndices.

5.1 Efeito da Preparação da Membrana

Como já foi mencionado anteriormente, a utilização de etanol nas células de combustível é relativamente recente quando comparada com o metanol. Como tal, os materiais (membranas, catalisadores, etc) que existem comercialmente são aqueles que possuem maior afinidade para com o metanol e que já foram alvo de diversos testes e trabalho de investigação a fim da sua otimização para operação com este álcool.

Deste modo, devido às características mais atrativas da utilização do etanol em detrimento do metanol, diversos investigadores têm-se dedicado ao estudo e elaboração de membranas, mais precisamente à investigação de um catalisador e respetiva carga que tenha uma maior afinidade e conduza aos melhores resultados possíveis, ao operar com o etanol. Como tal, no âmbito desta dissertação e tendo como apoio alguns artigos científicos já divulgados, procedeu-se à elaboração de membranas, por dois métodos distintos, para utilização com etanol. De notar que em ambos os métodos utilizou-se o mesmo catalisador, nomeadamente o catalisador bimetálico PtSn/CB para o lado do ânodo e o catalisador monometálico Pt/CB para o lado do cátodo. A escolha do catalisador havia sido efetuada previamente com base em artigos científicos que fundamentavam que este conjunto possuía uma maior afinidade e conduzia a melhores resultados quando se utilizava etanol (Ver Capítulo 3.4).

Assim sendo, as técnicas utilizadas na elaboração das membranas foram uma deposição do catalisador por pressão e uma deposição do catalisador com *spray*. Ambos os métodos foram realizados em membranas de Nafion 117.

Os catalisadores monometálicos foram preparados pela técnica de impregnação incipiente e os bimetálicos pela técnica de co-impregnação incipiente utilizando *carbon black* (CB) como suporte e ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) e cloreto de estanho (SnCl₂) como precursores da platina e do estanho, respetivamente, usando 20 ou 40% (%massa) de cada metal. Após a impregnação os catalisadores foram secos na estufa a 100 °C durante 24 h. Posteriormente foram tratados termicamente em azoto a 200 °C durante 1 h e reduzidos em hidrogénio a 200 °C durante 3 h. Na preparação da membrana através da deposição por pressão o objetivo era obter uma carga de 4 mg/cm² de Pt-Sn/CB (20% ou 40% em massa de cada metal) no lado do ânodo e uma carga de 4 mg/cm² de 20%Pt/CB (% mássica) no lado do

cátodo. No entanto, era imprescindível que o catalisador ficasse com uma consistência semelhante a uma pasta moldável, pelo que foi necessário adicionar etanol, e um ligante, PTFE, ficando a pasta com uma proporção de 90% de catalisador e 10% de PTFE para que essa pudesse ser espalhada, sem quebrar, com um rolo, sobre a área ativa de 25 cm² da membrana. Após se conseguir estender o catalisador na área pretendida, foi ainda necessário colocar a membrana numa prensa, durante cerca de 1 minuto para que a adesão ficasse consolidada.

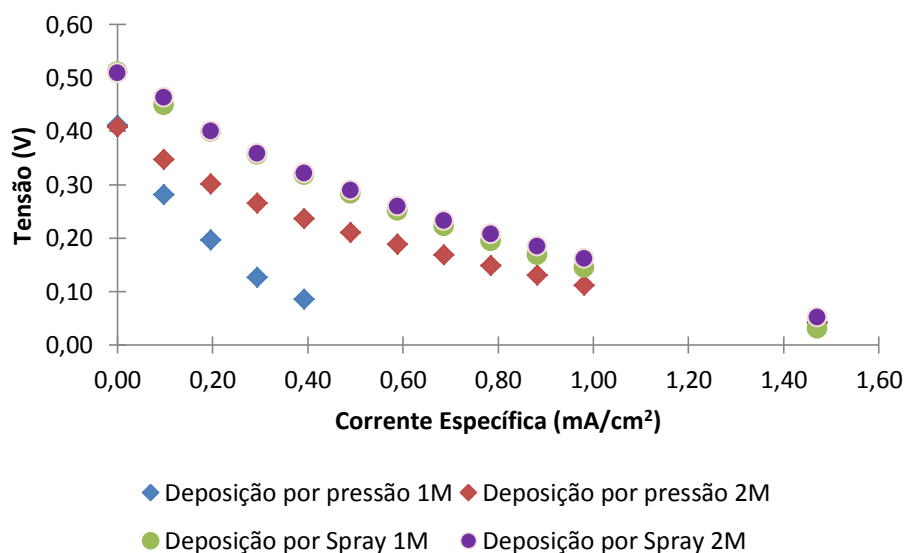
Na preparação da membrana por *spray* recorreu-se a uma pistola de pressão para deposição do catalisador na área ativa da membrana também com uma carga de 4 mg/cm², utilizando os mesmos catalisadores descritos anteriormente.

O catalisador utilizado foi igual ao da técnica anteriormente referida em termos de metais utilizados e carga final aplicada, tanto para o lado do ânodo como para o lado do cátodo. No entanto, para o lado do ânodo, o catalisador bimetalico foi preparado com duas percentagens mássicas de metais (20% e 40%) diferentes para colocação em duas membranas distintas. Uma outra diferença relativamente à técnica por pressão, é que nesta o catalisador tem que ser aplicado na forma de dispersão e não de uma pasta moldável pelo que, ao catalisador mono e bimetalico foram adicionados 100 µL de Nafion e 1 mL de etanol. Esta solução foi colocada no ultrassom durante 10 minutos para se conseguir uma mistura homogênea dos componentes.

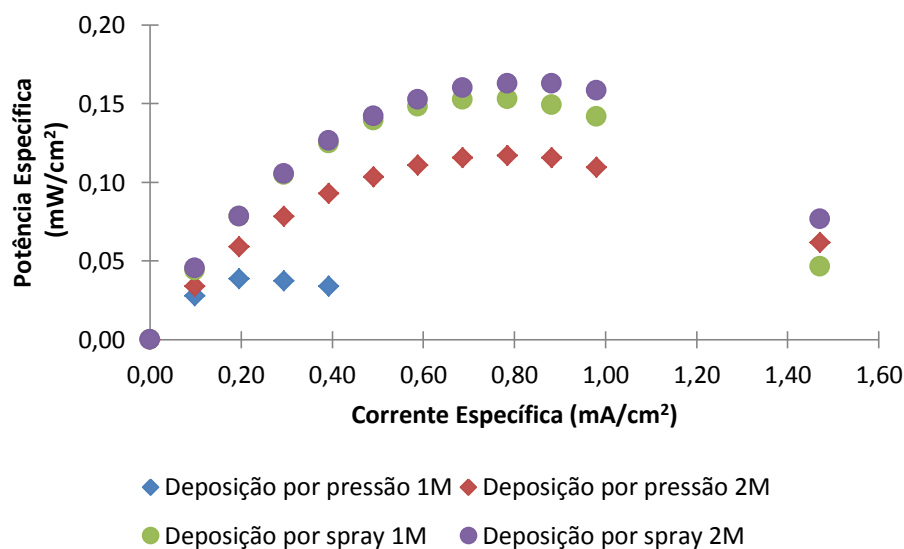
De seguida, a solução de catalisador obtida foi sendo adicionada fracionadamente à pistola de pressão, que por sua vez se encontrava ligada a um gerador de ar comprimido, responsável pela pressão à qual o catalisador era aspergido para a membrana (1 bar). A dispersão do catalisador foi realizada em toda a área ativa (25 cm²) da membrana e de uma forma o mais uniforme possível. No final, a fim de evitar ao máximo as perdas de catalisador, foram ainda utilizados 400 µL de etanol para dissolver os resíduos de catalisador que se encontravam no frasco e no reservatório da pistola. Após a deposição do catalisador num dos lados da membrana, esta foi deixada a secar durante um dia, à temperatura ambiente.

Com esta técnica foram então preparadas duas membranas com 4mg/cm², uma com 20%Pt-20%Sn/CB e 20%Pt/CB e uma outra com 40%Pt-40%Sn/CB e 20%Pt/CB (% mássica). Os valores detalhados correspondentes às massas de catalisador efetivamente depositadas na membrana, estão apresentadas no Apêndice A.

A **Figura 5.1** permite efetuar uma comparação entre o efeito que cada uma destas técnicas de preparação da membrana terá na tensão e potência específica da célula em função da sua corrente específica.



a)



b)

Figura 5. 1: Efeito da preparação da membrana por deposição por pressão e por spray na a) tensão e b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm²20% Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB;

Na análise dos resultados obtidos com as membranas preparadas pelos dois métodos diferentes há que ter em conta que foi a primeira vez que ambas as técnicas foram realizadas por este grupo de investigação pelo que ainda existe muito a ser aprimorado, não só na fase de preparação do catalisador mas também na forma como é realizada a deposição. Tendo isto em mente, é natural que os valores obtidos em termos de tensão e potência específica da célula fiquem abaixo do que seria esperado e desejável para que se pudesse viabilizar a nível comercial ambas as técnicas.

De um ponto de vista técnico, ambos os modos de preparação reproduzem resultados significativamente baixos o que se poderá dever, para além do que já foi mencionado em cima, a todas as perdas associadas a estas técnicas em termos de catalisador, pois não é possível assegurar que na área

ativa da célula fiquem depositados os 4 mg/cm² de catalisador, tanto no lado do ânodo como do cátodo. Existirá sempre uma quantidade, ainda que residual que fica acoplada aos instrumentos e materiais utilizados para a deposição. Este facto pode ser entendido com mais clareza através da consulta dos valores apresentados na **Tabela A.4** do Apêndice A.

Um fator que terá contribuído substancialmente para estes resultados foi a utilização de PTFE como ligante na preparação da pasta de catalisador aplicada na deposição por pressão. O PTFE ao atuar como ligante pode cobrir alguns dos sítios ativos do catalisador, inviabilizando-os de participarem na reação, inibindo assim em parte a ação do catalisador, o que se reflecte naturalmente nas reações químicas que ocorrem na célula e por consequência em valores mais baixos de tensão e potência da célula.

Um outro aspeto que poderá estar relacionado com esta discrepância de valores entre ambas as técnicas é o facto de na deposição por spray se conseguir efetuar uma dispersão homogênea e uma distribuição mais uniforme do catalisador em toda a área ativa, o que não é tão bem conseguido na deposição por pressão, afetando diretamente as reações eletroquímicas e portanto o desempenho da célula.

Apesar da análise gráfica apenas contemplar os testes realizados com concentrações relativamente baixas de etanol (1M e 2M), o efeito do *crossover*, ainda que não muito acentuado, está patente em ambos os gráficos e ambas as técnicas, como se pode ver pelo facto da tensão em circuito aberto ser inferior à tensão da célula em equilíbrio, contribuindo este fenómeno também para as baixas tensões e potências conseguidas.

5.2 Efeito da Deposição do Catalisador

Para que fosse possível testar o efeito de duas formas diferentes de deposição do catalisador, para além das técnicas descritas na secção 5.1 deste capítulo, foi utilizada uma terceira técnica, que consistia na deposição do catalisador não na membrana, mas sim nas camadas de difusão. Como tal, foi utilizado o mesmo catalisador preparado para a elaboração das outras membranas, ou seja, para a camada de difusão do ânodo, tecido de carbono com espessura normal, foram depositadas 4 mg/cm² de 20%Pt-0%Sn/CB e para a camada de difusão do cátodo, também tecido de carbono com espessura normal, foram depositadas 4 mg/cm² de 20%Pt/CB.

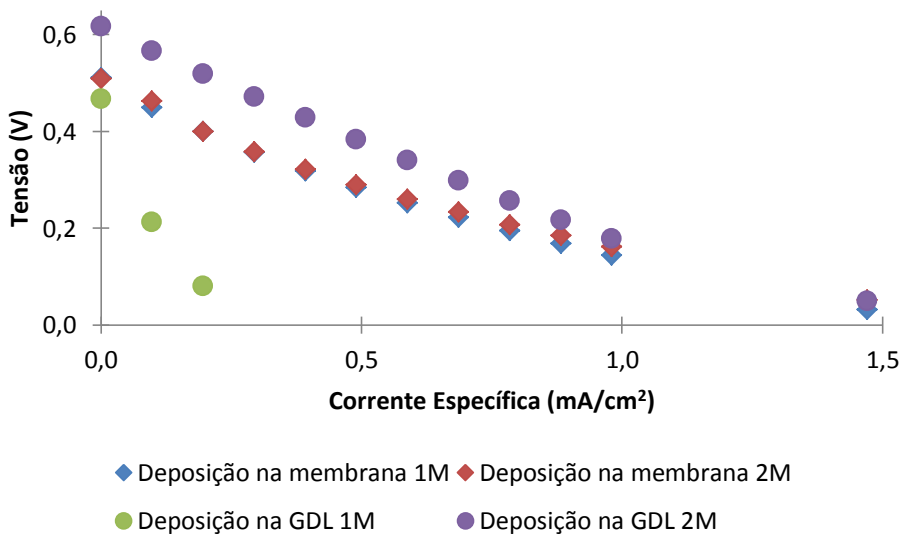
A deposição foi realizada, com uma solução líquida do catalisador que para além do metal suportado em *carbon black*, tal como anteriormente mencionado, foram também adicionados 1 mL de etanol e 100 µL de Nafion, sendo depois esta mistura levada ao ultrassom para se obter uma dispersão.

Nesta seção, é então estudado o efeito da deposição do catalisador efetuando uma comparação entre a operação de uma DEFC com o catalisador depositado na GDL e na membrana. Para efeitos comparativos as cargas e o tipo de catalisador, bem como as camadas de difusão utilizadas são as mesmas em ambas as experiências diferindo apenas no local de deposição.

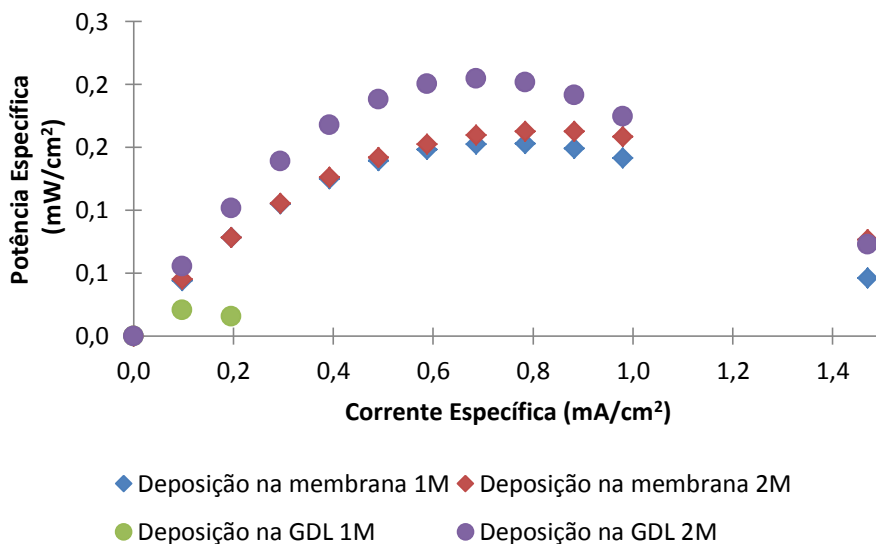
Analisando a **Figura 5.2**, é notório que os resultados obtidos com a concentração 1M são desprezáveis quando se opera com o catalisador na GDL. Como esta concentração é demasiado baixa, ao encontrar uma barreira mais espessa na CC do ânodo, a resistência à transferência de massa é maior e sendo a célula passiva, o gradiente de concentrações gerado não é significativo para que passe uma quantidade de combustível considerável para reagir e que permita produzir resultados significativos em termos de tensão e potência.

No que diz respeito ao efeito de *crossover*, já explicado previamente, este é mais acentuado quando se opera com a deposição do catalisador na membrana tanto para concentração 1M e 2M, que apresentam valores praticamente idênticos, daí que se obtenham potências e tensões superiores com a utilização da GDL com catalisador, com a concentração 2M. No entanto, à medida que a corrente específica aumenta, verifica-se que os resultados obtidos com os dois tipos de deposição tendem para os mesmos valores, pelo que se pode inferir que o facto de o catalisador estar depositado na GDL têm uma influência maior no início da operação, uma vez que a reação eletroquímica se inicia mais rapidamente e de forma mais intensa nos primeiros momentos, sem passar por qualquer barreira, promovendo a eletro-oxidação do etanol e a redução do oxigénio (do lado do cátodo) precocemente, o que resulta em valores de tensão e potência e ocorrência de *crossover*, mais favoráveis para intensidades mais baixas. Contudo, este efeito benéfico é anulado à medida que a intensidade aumenta e que o processo decorre uma vez que há diminuição da concentração do combustível.

Assim e visualizando a figura seguinte, é possível concluir que a utilização de uma configuração na qual o catalisador seja depositado na GDL, trará melhores resultados em termos de desempenho da célula, operando com uma concentração de 2M, quando comparada com o uso de uma membrana com o mesmo tipo e carga de catalisador impregnado, com concentrações de 1M e 2M.



a)



b)

Figura 5. 2: Efeito da deposição do catalisador na GDL e na membrana na a) tensão e b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

5.3 Efeito da Espessura da GDL do Ânodo

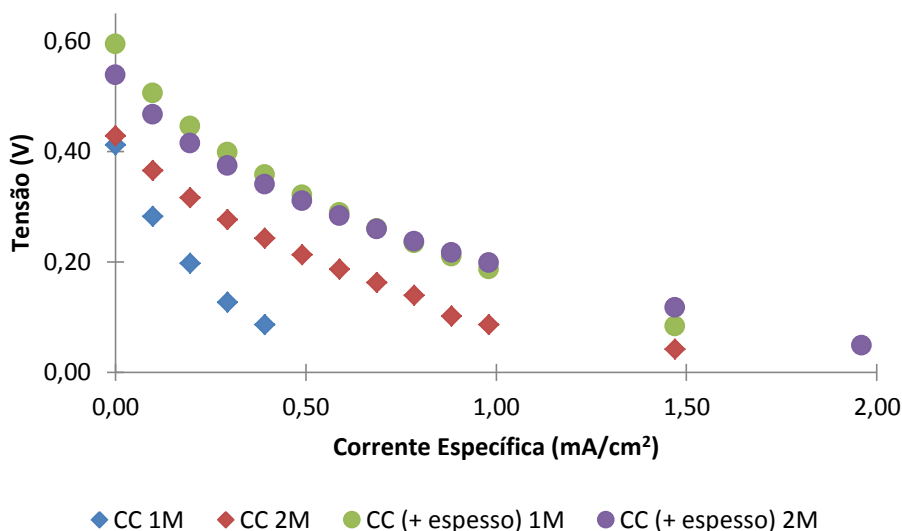
O desempenho de uma DEFC também pode ser afetado pela espessura da camada de difusão colocada no ânodo. Como tal, para conferir de que modo e com que intensidade tal acontece, foram realizados ensaios com duas configurações diferentes da célula de combustível. Em ambos os testes foi utilizada a mesma membrana, Nafion 117 com as mesmas cargas de catalisador, 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB do lado do ânodo e 4 mg/cm² 20%Pt/CB do lado do cátodo e a mesma camada difusora no lado do cátodo, tecido de carbono (CC) normal, cuja espessura é de 0,4 mm. Optou-se então por diferir a camada de difusão do ânodo, sendo que num dos testes se aplicou o tecido de carbono normal (0,4mm) e no outro teste utilizou-se um tecido de carbono mais espesso, com uma espessura de 0,425 mm.

Em ambas as configurações foram testadas as concentrações 1M e 2M e os resultados obtidos em termos de tensão e potência específica em função da corrente específica, estão representados na Figura 5.3.

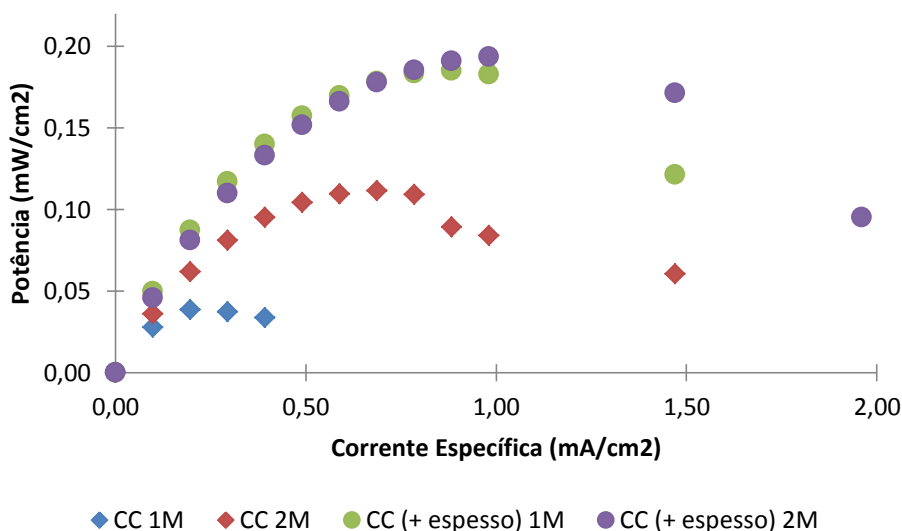
Como é bem visível pela análise da figura, os resultados espelham que o desempenho da célula vem bastante melhorado quando se utilizada a camada difusora mais espessa no ânodo, tanto para a concentração 1M como para a 2M. Isto poderá dever-se ao aumento da espessura influenciar diretamente o *crossover* de etanol e de água, diminuindo-os significativamente, uma vez que elétrodos com uma maior espessura conferem uma maior resistência à transferência de massa o que reduz a quantidade de etanol que atravessa a membrana.

De um modo geral, o desempenho de uma DEFC sai beneficiado quando se opera com uma maior espessura da camada de difusão do ânodo, atingindo-se potências consideravelmente mais elevadas,

principalmente com intensidades de corrente médias, sendo no entanto os resultados idênticos para a concentração 1M e 2M.



a)



b)

Figura 5. 3: Efeito da espessura da GDL na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

5.4 Efeito da Percentagem de Catalisador no Ânodo

Por forma a avaliar o efeito da percentagem de catalisador no ânodo, foram realizados ensaios nos quais se testaram membranas com duas diferentes percentagens de catalisador no ânodo: uma com 4 mg/cm² de 40%Pt-40%Sn/CB (% mássica) (HLA) e outra com 4 mg/cm² de 20%Pt-20%Sn/CB (LLA). Em ambos os casos utilizaram-se membranas de Nafion 117 com uma carga de catalisador no cátodo de 4

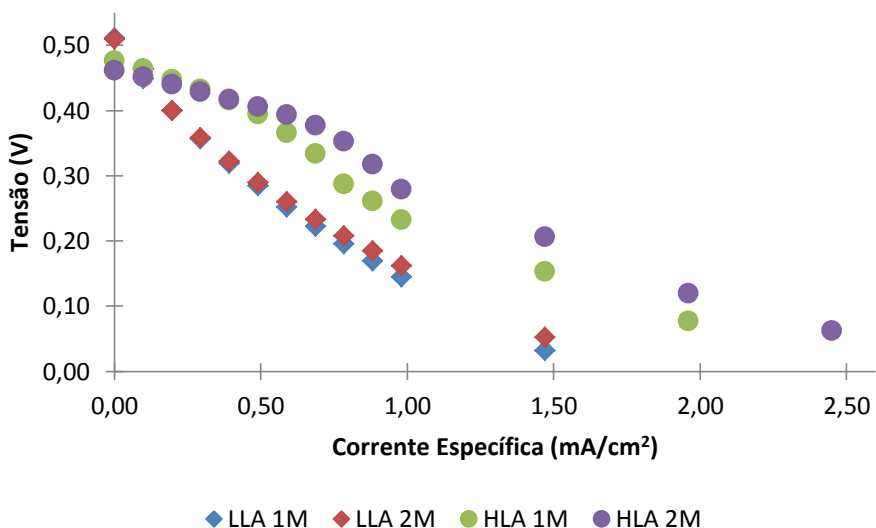
mg/cm² de Pt/CB. As camadas de difusão utilizadas nas duas configurações foram CC normal no ânodo e no cátodo.

Pela análise da **Figura 5.4**, constata-se que à medida que a intensidade aumenta, o desempenho da célula é significativamente superior quando se opera com uma percentagem maior de catalisador no ânodo (HLA), tanto para a concentração de 1M como 2M, quando comparada com a operação com uma percentagem mais baixa (LLA).

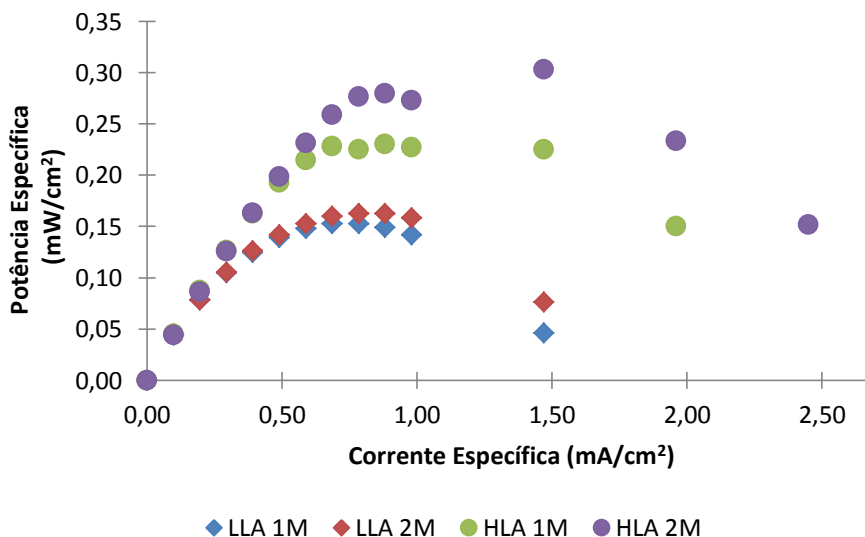
Uma maior percentagem de catalisador tem influência direta na reação eletroquímica a ocorrer, neste caso a eletro-oxidação do etanol, pois a área da superfície ativa vem assim aumentada, ou seja, há um maior número de locais ativos disponíveis para a reação, permitindo que esta ocorra com maior intensidade e rapidez, contribuindo diretamente para um desempenho superior da DEFC. Este aumento de percentagem de catalisador, mais especificamente da superfície da área ativa, reflete-se ainda num maior incentivo ao transporte dos iões, facilitando-o e à diminuição da resistência interna à transferência de massa.

Tal como se pode observar na Figura apresentada, a aplicação de uma maior carga de catalisador no ânodo tem também um efeito benéfico sobre o *crossover* de etanol e de água, diminuindo-o, devido à maior espessura conferida ao eléctrodo com a deposição de uma quantidade de catalisador superior que passará a constituir uma camada mais espessa, formando, deste modo, uma barreira adicional e mais difícil de ultrapassar.

Todos estes aspetos aliados se refletem num desempenho destacadamente melhorado da DEFC quando se opera com uma percentagem de catalisador superior no ânodo.



a)



b)

Figura 5. 4: Efeito da percentagem de catalisador no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo. **Carga de Catalisador:** **Ânodo-** 4mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB (HLA) e 4mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB (LLA); **Cátodo-** 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

5.5 Efeito da Concentração de Etanol

Para testar o efeito da concentração do etanol no desempenho de uma DEFC passiva, os testes electroquímicos foram realizados para as concentrações de 1M, 2M, 3M e 4M tendo a célula testada uma configuração composta por uma membrana de Nafion 117 com 4 mg/cm² de 40%Pt-40%Sn/CB (% mássica) do lado do ânodo e 4 mg/cm² de 20%Pt/CB (% mássica) do lado do cátodo e por camadas difusoras de tecido de carbono com espessura normal (CC) tanto no ânodo como no cátodo. Os resultados obtidos de tensão e potência específica da célula em função da corrente específica estão representados na Figura 5.5.

Como já foi referido anteriormente e como se pode na **Figura 5.5 a)**, a tensão da célula em circuito aberto é significativamente mais baixa do que a tensão da célula em equilíbrio termodinâmico. Este fenómeno deve-se à ocorrência de *crossover*, ou seja, ao atravessamento do etanol através da membrana devido a um gradiente de concentrações gerado entre o ânodo e o cátodo. Como a célula em estudo é passiva, o seu mecanismo de operação baseia-se na difusão do combustível do ânodo para o cátodo unicamente através do gradiente de concentrações que se forma, pelo que seria necessária a utilização de elevadas concentrações de etanol para garantir valores mais elevados de potência da célula. No entanto, verifica-se um agravamento no *crossover* quanto mais elevada é a concentração utilizada, pelo que a solução seria a utilização de concentrações baixas de etanol. Contudo, também já ficou comprovado em estudos anteriores que a utilização de baixas concentrações de etanol não permite um fornecimento rápido e adequado de etanol para que a reação de eletro-oxidação ocorra de forma expedita, o que se traduz em pobres desempenhos da célula. A solução será encontrar um compromisso

entre os efeitos positivos e negativos, utilizando concentrações de etanol intermédias que assim o permitam.

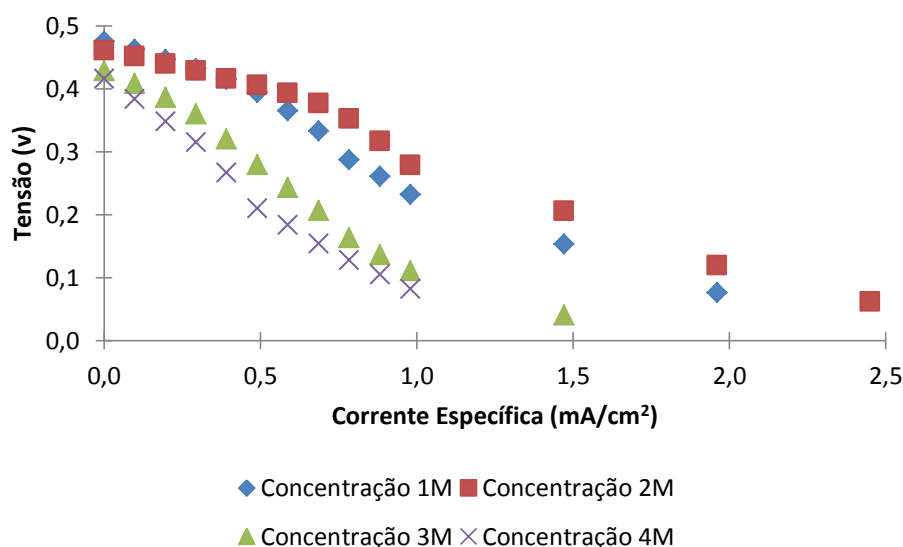
Observando a **Figura 5.5** é então possível constatar que se obteve um melhor desempenho da célula quando se operou com a concentração 2M, verificando-se um declínio do desempenho com o aumento da concentração para 3M e 4M e também com a concentração 1M.

Este facto é corroborado por alguns estudos já referidos previamente, nos quais se concluiu que operando com concentrações de etanol elevadas o efeito do *crossover* passa a ser bastante significativo, visto que há uma maior perda de combustível que poderia ser utilizado para produzir corrente elétrica e este ao chegar ao cátodo, entra em competição com o oxigénio causando um efeito de sobre-potencial.^[23]

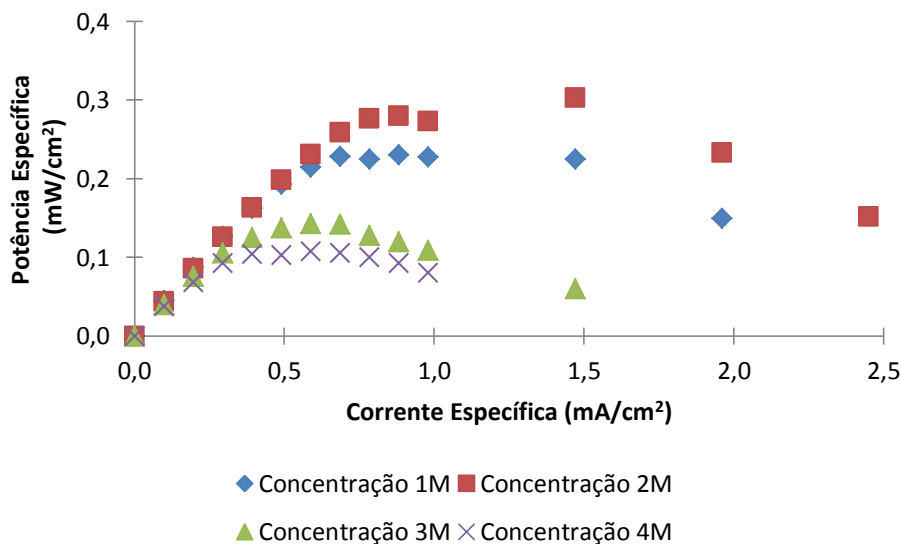
No entanto, operando com concentrações muito baixas, como é o caso da concentração 1M utilizada nestes testes, os resultados obtidos em termos de potência e tensão ficam aquém do necessário para viabilizar a utilização das DEFC.

A complexidade da molécula de etanol, nomeadamente a dificuldade em quebrar a ligação C-C da sua estrutura molecular, constitui um dos principais problemas das DEFC, pois conduz à incompleta eletro-oxidação do etanol, com formação de compostos intermediários à base de CO (acetaldeído e ácido acético) que são tóxicos para o catalisador do ânodo, inibindo a formação de CO₂.^[15,26]

Deste modo, para concentrações mais altas deste álcool, neste caso em particular, as concentrações 3M e 4M, o desempenho da célula vem bastante diminuída, pois verifica-se um agravamento destas condições que é bastante difícil de ultrapassar.



a)



b)

Figura 5. 5: Efeito da concentração de etanol na a) tensão e b) potência específica da célula para as diferentes concentrações testadas. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

5.6 Efeito do Metal utilizado como Catalisador no Ânodo

Diversos estudos têm vindo a ser efetuados no sentido de encontrar o catalisador que possua uma maior afinidade para com a molécula de etanol e que permita otimizar o desempenho de uma DEFC.

Nesse sentido, nesta dissertação, foi analisado o efeito de dois diferentes metais, utilizados como catalisadores bimetalícos do lado do ânodo a fim de se poder comparar a contribuição de cada um para o desempenho da célula.

Assim, foram testadas duas configurações diferentes da célula, uma utilizando uma membrana de Nafion 117, cuja carga de catalisador do lado do ânodo era de 4 mg/cm² de Pt-Ru/CB e 4 mg/cm² de Pt/CB do lado do cátodo e uma outra membrana também de Nafion 117, com uma carga de catalisador do lado do ânodo de 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB e 4 mg/cm² de 20%Pt/CB do lado do cátodo. Em ambas, as camadas difusoras usadas foram CC normal no ânodo e no cátodo e foram testadas as concentrações 1M e 2M.

Os resultados apresentados na **Figura 5.6** espelham claramente que o desempenho da célula foi superior quando se operou com o catalisador bimetalíco Pt-Ru/CB, para ambas as concentrações testadas.

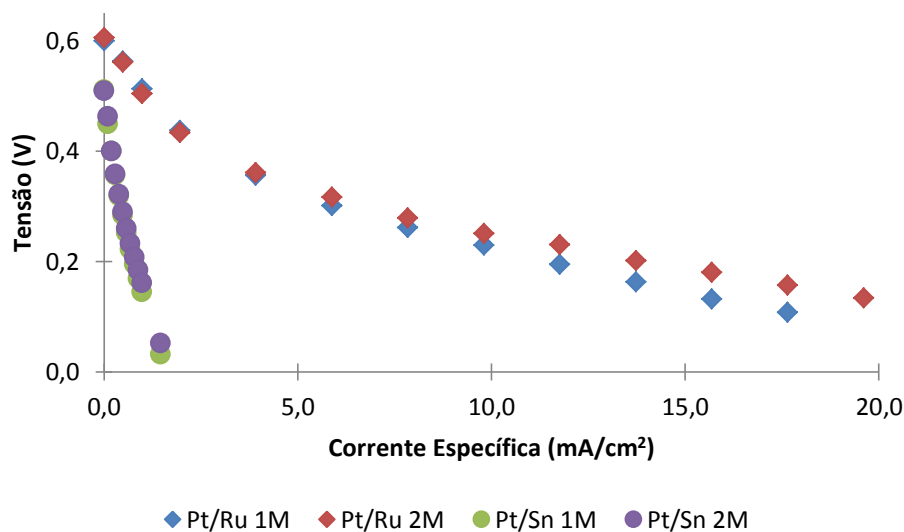
A influenciar estes resultados está o facto de a membrana testada com o catalisador bimetalíco Pt-Sn/CB ter sido elaborada pela primeira vez por este grupo de investigação, pela técnica descrita no sub-capítulo 5.1, o que implica que os resultados obtidos não sejam ótimos, uma vez que a técnica ainda não se encontra aprimorada havendo diversas lacunas a ser corrigidas, nomeadamente em termos de proporções de metal/Nafion/etanol a utilizar na preparação do catalisador e relativamente a perdas

durante e após a deposição, pelo que é legítimo dizer que os valores obtidos não refletem a verdadeira afinidade e capacidade do Pt-Sn/CB para promover a reação de eletro-oxidação do etanol.

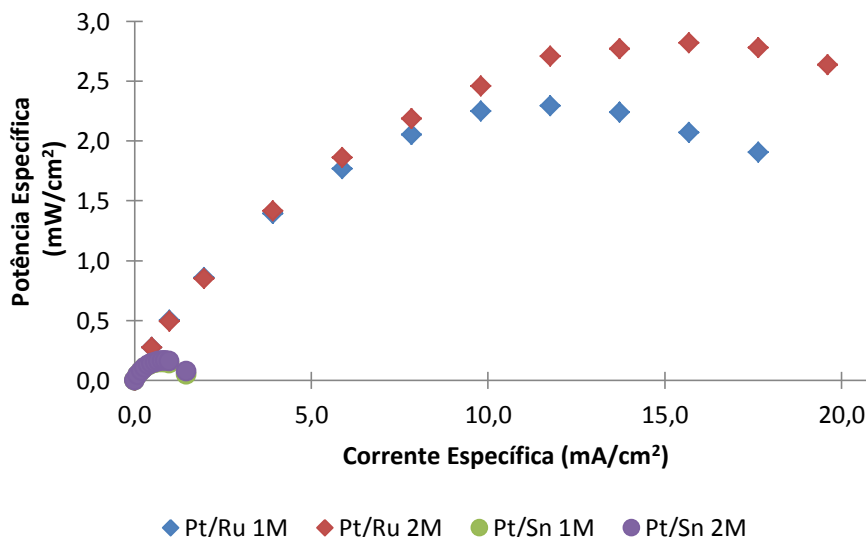
Como a membrana com Pt-Ru/CB testada é uma membrana que já existe comercialmente, é natural que os resultados obtidos com a mesma sejam superiores e indiquem uma maior afinidade e eficácia deste catalisador.

Se não tivéssemos em conta o pormenor supra mencionado, poder-se-ia dizer então que a utilização do Ruténio como catalisador da reação de eletro-oxidação do etanol é de longe a melhor opção quando comparado com o estanho, uma vez que os níveis de potência atingidos são bastante superiores, refletindo-se num melhor desempenho da célula.

O estudo realizado por *Zhou et al.* [33] corrobora o anteriormente dito que a utilização do ruténio como catalisador é benéfica para a oxidação do etanol o que se reflete em melhores performances das DEFC.



a)



b)

Figura 5. 6: Efeito do metal utilizado como catalisador na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo. **Carga de Catalisador:** Ânodo- 4mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB e 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; **Cátodo-** 4 mg/cm² 20%Pt/CB e 4 mg/cm² Pt/CB.

5.7 Efeito da Espessura da Membrana

Para avaliar o efeito da espessura da membrana no desempenho de uma DEFC foram realizados diversos testes contemplando as três espessuras de membrana disponíveis no mercado: Nafion 212 com uma espessura de 0,0598 mm, Nafion 115 com uma espessura de 0,127 mm e Nafion 117 com uma espessura de 0,183 mm. As cargas de catalisador eram iguais em todas as membranas, nomeadamente 4 mg/cm² Pt-Ru/CB do lado do ânodo e 2mg/cm² Pt/CB do lado do cátodo e as camadas de difusão utilizadas foram sempre CC normal em ambos os lados.

Com estas configurações foram testadas as concentrações 1M e 2M e os resultados obtidos em termos de tensão e potência específica da célula podem ser observados na figura seguinte.

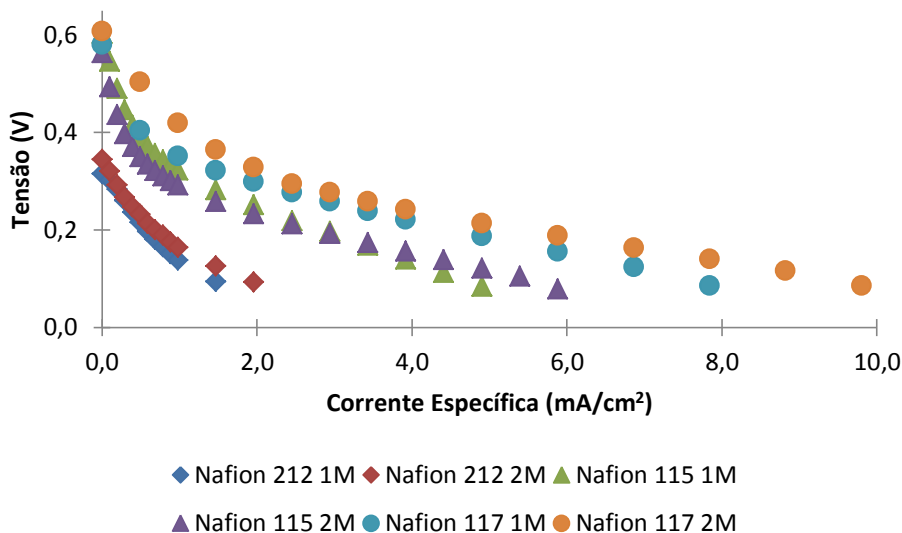
Como se constata pelos gráficos a) e b) da **Figura 5.7**, os melhores resultados tanto em termos de tensão como de potência foram obtidos com a membrana de Nafion 117, decrescendo os valores conforme decresce a espessura da membrana utilizada.

Este comportamento corresponde ao que seria de esperar uma vez que membranas mais espessas apresentam taxas de crossover mais baixas do que membranas mais finas, pois como a membrana é mais espessa aumenta a resistência ao transporte de massa através da mesma, o que implica que a quantidade de etanol que chega ao cátodo seja menor. ^[29]

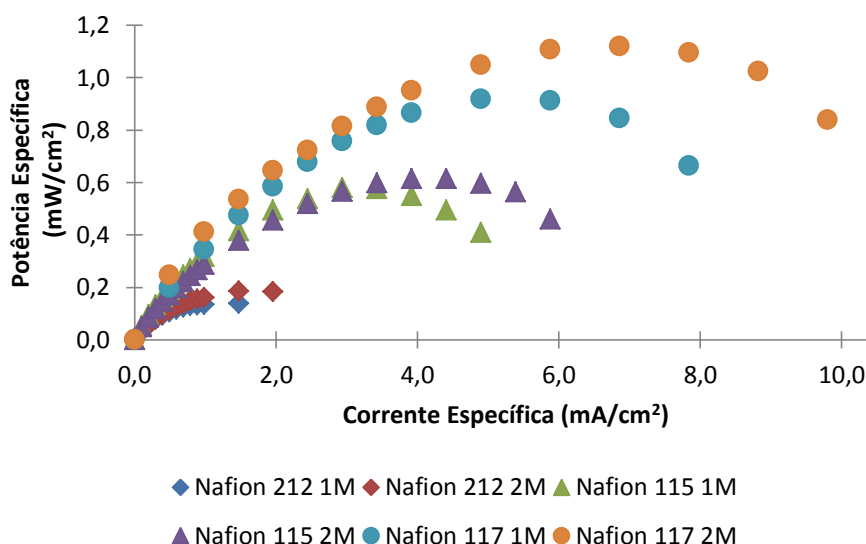
No entanto, membranas mais espessas como a Nafion 117 utilizada nestes ensaios, aumentam a resistência interna à transferência de prótons o que pode resultar num aumento das perdas óhmicas. ^[29]

Pode-se assim dizer que o efeito da espessura da membrana utilizada numa DEFC é um balanço de aspetos positivos e negativos, podendo-se concluir, pelos resultados obtidos que, o efeito nefasto das

elevadas taxas de *crossover* de etanol e água se sobrepõe ao efeito benéfico da diminuição das resistências ôhmicas.



a)



b)

Figura 5. 7: Efeito da espessura da membrana na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações 1M e 2M. **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

5.8 Efeito da carga de catalisador do cátodo

Como é sabido, numa DEFC existem duas reações a ocorrer em simultâneo, uma do lado do ânodo (eletro-oxidação do etanol) e outra do lado do cátodo (redução do oxigénio). Deste modo, é também pertinente estudar o efeito da carga de catalisador aplicada do lado do cátodo no desempenho da célula.

Para tal, foram realizados testes com duas cargas diferentes de catalisador no cátodo, nomeadamente uma carga maior (HL) de 4 mg/cm² de Pt/CB e uma carga menor (LL) de 2 mg/cm² de

Pt/CB. Em ambos os testes utilizou-se uma membrana de Nafion 117 com uma carga de 4 mg/cm^2 de Pt-Ru/CB no ânodo e camadas de difusão de CC normal tanto no ânodo como no cátodo. Os testes foram realizados para as concentrações 1M e 2M.

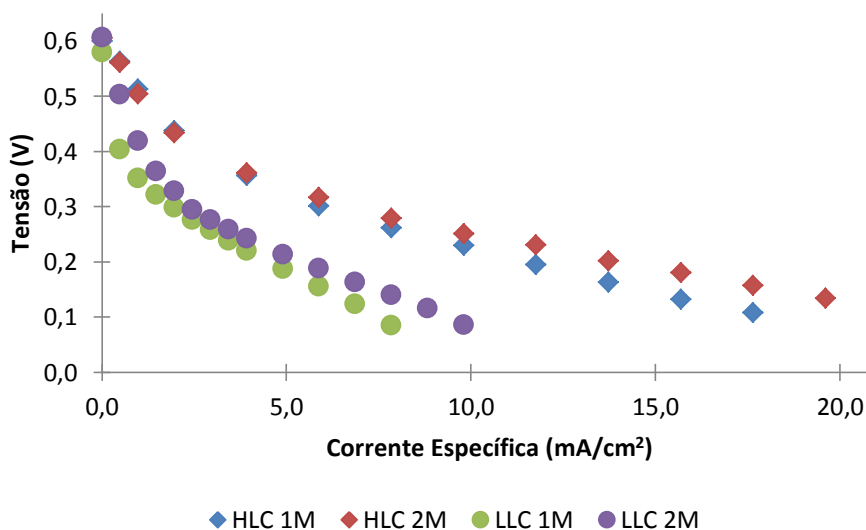
Os resultados conseguidos com ambas as configurações são os demonstrados na **Figura 5.8**, na qual se apresenta a tensão da célula em função da corrente específica em a) e a potência específica em função também da corrente em b).

Como é possível constatar os resultados obtidos foram significativamente superiores para ambas as concentrações testadas, quando se operou com a maior carga (HL) de catalisador no cátodo.

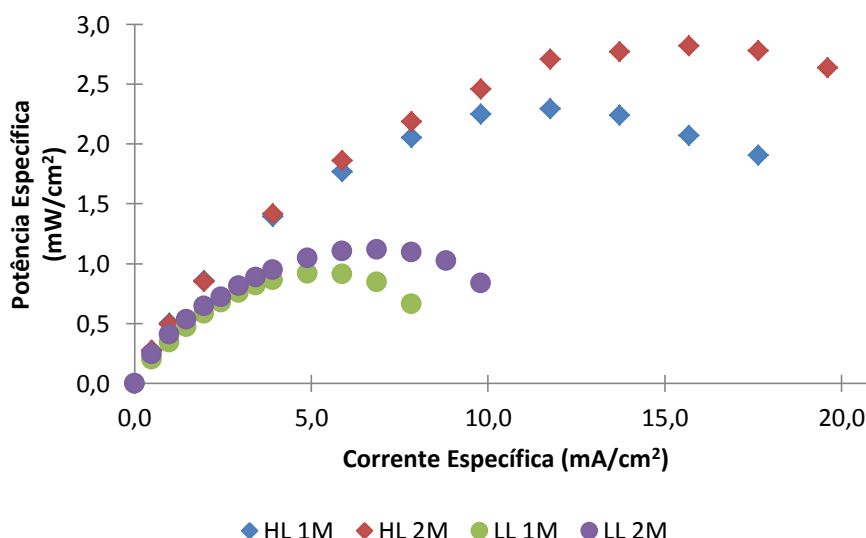
Um aspeto importante é que o aumento da carga de catalisador resulta num aumento dos sítios ativos e portanto da superfície ativa disponível para a redução do oxigénio, promovendo não só a reação mas também a condutividade dos iões e consequentemente reduzindo a resistência iónica, o que se reflete diretamente num melhor desempenho da célula.

Assim, verificar-se-ão menores perdas por ativação, pois como já foi mencionado, a reação eletroquímica é beneficiada em termos de intensidade e rapidez com o aumento da carga de catalisador, bem como menores perdas de concentração, visto que a superior disponibilidade de catalisador permite ultrapassar algumas limitações ao transporte dos iões e à resistência interna à transferência de massa, que vêm assim diminuídos.

Deste modo, poder-se-á afirmar que uma maior carga de catalisador no cátodo promove a reação de redução do oxigénio e simultaneamente facilita o transporte dos iões, sendo possível obter um melhor desempenho da DEFC, para ambas as concentrações de 1M e 2M, especialmente para intensidade de corrente sucessivamente maiores.



a)



b)

Figura 5. 8: Efeito da carga de catalisador do lado do cátodo na a) tensão e na b) potência específica da célula para as concentrações de 1M e 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo. **Carga de Catalisador:** Ânodo- 4mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB (HL) e 2 mg/cm² Pt/CB (LL).

5.9 Considerações Finais

No sentido de otimizar uma DEFC passiva foi estudada a influência de diversos parâmetros na sua operação, às condições de temperatura e pressão ambiente. Assim, diversas configurações da célula foram testadas para que se pudesse concluir acerca do efeito da preparação das membranas utilizadas e da sua espessura, da concentração de etanol, da espessura da GDL, das cargas de catalisador no ânodo e no cátodo e do metal utilizado como catalisador no ânodo, na tensão e potência específica da célula de combustível.

Os testes foram realizados no sentido da redução do crossover de etanol e de água do ânodo para o cátodo e especialmente da promoção e facilitação da electro-oxidação da molécula de etanol, que constituem os os principais entraves que afetam negativamente o desempenho de uma DEFC, daí que a sua minimização seja crucial para se conseguir uma melhoria no desempenho da célula e se atinjam maiores potências.

Pelos resultados apresentados neste capítulo, conclui-se que a melhor forma para reduzir o crossover de etanol e água é através da utilização de membranas mais espessas, sendo a Nafion 117 a que apresenta melhores valores. Mudanças nas camadas de difusão utilizadas no ânodo, nomeadamente na sua espessura, também permitem controlar este fenómeno. Como nesta dissertação apenas se contemplou o estudo de tecido de carbono, com duas espessuras diferentes, sugere-se que o uso de CC com uma maior espessura permite obter melhores resultados em termos de potência da DEFC.

Um outro aspeto com influência no crossover do ânodo para o cátodo é a carga de catalisador no ânodo, ficando comprovado pelos resultados obtidos que uma maior carga de catalisador, conduz a um

aumento da espessura do eletrodo, formando uma barreira adicional ao atravessamento do etanol e da água do ânodo para o cátodo, que vêm assim reduzidos.

No que diz respeito à eletro-oxidação do etanol, pelos resultados obtidos, é legítimo inferir que a aplicação de cargas de catalisador mais elevadas, do lado do ânodo, conduzem a melhores desempenhos da célula, uma vez que a disponibilidade de sítios ativos para que a reação ocorra de forma mais rápida e intensa vem assim aumentada. Também o metal utilizado como catalisador no ânodo tem uma influência direta na oxidação do etanol, que ao ser facilitada conduz à obtenção de melhores valores de potência específica. Assim, pela observação dos resultados apresentados neste capítulo é possível concluir que o rutênio possui uma maior afinidade para com o etanol do que o estanho, sendo recomendado como catalisador para a obtenção de melhores desempenhos da DEFC.

Dito isto, é possível concluir que uma maior carga de catalisador no cátodo se traduz também numa melhoria significativa no desempenho da célula, pois também aqui há uma promoção da reação eletroquímica a ocorrer e uma facilitação do transporte de íões, facto corroborado pelos resultados obtidos.

Relativamente à concentração de etanol, o melhor desempenho foi atingido quando se operou com uma concentração de 2M, conduzindo a potências superiores. A utilização da concentração 1M conduziu a resultados não reproduzíveis uma vez que os valores atingidos em termos de tensão e potência foram consideravelmente baixos, pelo que a sua aplicação em casos reais é assim inviável. Verificou-se também que o aumento da concentração de etanol acima dos 2M, conduziu a desempenhos inferiores da DEFC, devido essencialmente ao aumento da taxa de *crossover*, pelo que se conclui que a utilização de uma concentração de 2M para aplicações reais será a mais viável e a que conduzirá a resultados ótimos.

Das membranas elaboradas especificamente para esta dissertação, os melhores desempenhos da DEFC foram conseguidos com a membrana preparada através da técnica de *spray*, quando comparada com a membrana preparada pela técnica de pressão.

Também nas duas técnicas aplicadas para deposição do catalisador, o desempenho da DEFC veio melhorado quando se operou com o catalisador depositado na GDL e não diretamente na membrana.

De um ponto de vista global, os resultados atingidos nesta dissertação possibilitam que se sugira uma configuração que otimiza o desempenho de uma DEFC e que podem servir de apoio para estudos futuros sobre este tipo de células de combustível, pois como se sabe, ainda há um longo percurso a percorrer até que estas possam ser comercializadas.

Assim, tendo em conta tudo o que foi anteriormente mencionado, a configuração dita ótima perante os resultados atingidos seria composta por uma membrana Nafion 117, com cargas de catalisador do lado do ânodo e do lado do cátodo de 4 mg/cm² de Pt-Ru/CB e 4 mg/cm² de Pt/CB, respetivamente e com uma camada difusora do lado do ânodo de CC mais grosso e uma camada difusora de CC normal do lado do cátodo.

No entanto, é importante ter em mente os custos que estes materiais acarretam, sendo necessário, para escolher uma configuração que otimize o desempenho da DEFC, ter sempre em conta a relação custo/benefício. Nem sempre os materiais que conduzem aos melhores resultados em termos de tensão e potência da célula são os mais recomendados, pois os seus elevados custos inviabilizam a colocação das DEFC no mercado.

De notar que por norma, membranas e camadas de difusão mais espessas e maiores cargas de catalisador possuem custos mais elevados pelo que há necessidade de arranjar um compromisso entre todos estes componentes e o custo que acarretam, para que o valor de mercado da DEFC seja viável.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dada a crise energética que se verifica atualmente a nível mundial e que tem vindo a agravar, devido ao consumo desmesurado e crescente de energia por parte do ser Humano, revela-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam substituir as principais fontes de energia atuais, de modo a diminuir o impacto negativo no ambiente, ser Humano e ecossistemas.

Numa tentativa de resolver este problema, têm vindo a ser enveredados esforços para o desenvolvimento de tecnologias alternativas de produção energética, que causem a menor poluição possível e que ao mesmo tempo sejam viáveis em termos económicos. Uma dessas alternativas são as células de combustível.

Nesta tese em particular foram estudadas as células de combustível com alimentação passiva a partir de etanol direto (DEFC), sendo o principal objetivo encontrar uma configuração da mesma que garanta um desempenho otimizado que conduza a valores de potência significativos e ao mesmo tempo que permita desenvolver esta tecnologia a um nível comercial, para que se possa estabelecer nos mercados de modo viável e ser utilizada em aplicações portáteis.

Para tal, foram realizados diversos testes eletroquímicos nos quais se estudou a influência da concentração de etanol, da espessura das membranas e camadas de difusão utilizadas e das cargas de catalisador e tipo de catalisador aplicado.

Como a operação das células de combustível com etanol ainda é relativamente recente, uma das grandes dificuldades a ultrapassar prende-se com a descoberta do catalisador a usar para se atingirem melhores desempenhos, uma vez que as membranas que existem comercialmente foram todas concebidas mais especificamente para o metanol. Como tal, nesta dissertação foi também abordada a elaboração de membranas com um diferente catalisador bimetálico (Pt-Sn/CB) através de duas diferentes técnicas de deposição, por spray e por pressão e através da deposição do catalisador em dois locais diferentes, GDL e membrana.

Relativamente à elaboração das membranas, tendo em conta que foi a primeira vez que se efetuou qualquer uma das técnicas, foram encontradas inúmeras dificuldades tanto ao nível de proporções de metal/Nafion a utilizar, como ao nível da execução da deposição em si, pelo que os resultados obtidos ficaram bastante aquém daquilo que seria considerado ideal. No entanto, pode-se destacar o desempenho da célula a operar com a membrana preparada pela técnica de deposição por spray, cuja potência máxima atingida foi de 0,153 mW/cm², comparativamente à técnica de deposição por pressão com a qual se obteve um pobre desempenho da célula. Também a deposição na GDL permitiu obter melhores potências da célula (potência máxima atingida: 0,205 mW/cm²) do que a deposição realizada na membrana.

No que diz respeito aos restantes parâmetros estudados e como já foi mencionado no sub-capítulo 5.9, o melhor desempenho da DEFC estudada foi obtido utilizando uma concentração de 2M (potência máxima atingida foi de 0,259 mW/cm²) em detrimento de concentrações mais elevadas nas quais se verificou um declínio acentuado do desempenho, devido a um aumento acentuado do crossover. Também uma concentração demasiado baixa de etanol produz resultados inviáveis.

A utilização de membranas com maiores espessuras, Nafion 117, permitiu obter níveis de potência mais elevados (1,12 mW/cm²), uma vez que reduz significativamente o crossover do ânodo para o cátodo.

Um outro efeito estudado foi a espessura da camada de difusão do ânodo, considerando apenas tecido de carbono, sendo que a utilização de CC com uma maior espessura no ânodo contribuiu para a obtenção de um desempenho superior da DEFC, com uma potência específica máxima de 0,194 mW/cm²) facto diretamente relacionado com a minimização do crossover de etanol.

No que concerne às cargas de catalisador, constatou-se que uma maior carga produz sempre melhores resultados tanto no ânodo como no cátodo, pois para além de aumentar a espessura do eletrodo que poderá beneficiar na diminuição do *crossover*, aumenta o número de sítios ativos disponíveis para a eletro-oxidação do etanol no ânodo (reação limitante) e para a redução do oxigénio no cátodo, que são assim promovidas e facilita o transporte dos iões através da membrana, conduzindo naturalmente a um desempenho superior da DEFC.

Também tendo em conta os dois tipos de catalisadores bimetálicos analisados, aquele que parece contribuir para um melhor desempenho da DEFC é o Pt-Ru/CB, sendo que a potência específica máxima atingida foi de 2,82 mW/cm².

Assim sendo, a configuração que se pode considerar ótima para obtenção de tensões e potências superiores para esta célula engloba a utilização de uma membrana Nafion 117, com cargas de catalisador do lado do ânodo e do lado do cátodo de 4 mg/cm² de Pt-Ru/CB e 4 mg/cm² de Pt/CB, respetivamente e a aplicação de uma camada difusora do lado do ânodo de CC mais grosso e uma camada difusora de CC normal do lado do cátodo.

Como já foi referido, esta é uma tecnologia em evolução pelo que ainda há muito a ser feito no estudo da influência que os parâmetros acima mencionados têm no desempenho das DEFC.

O que se sugere para realização futura é a continuação da elaboração de membranas específicas para operação com etanol, de modo a aprimorar as técnicas, experimentando outros metais como catalisadores e outras percentagens de metal utilizadas na preparação do mesmo, bem como o estudo de formas de contenção das perdas de modo a depositar o máximo de catalisador possível na área ativa das membranas. Este será o tópico mais pertinente a abordar e explorar, visto que a electro-oxidação do etanol constitui uma das maiores dificuldades a ultrapassar na operação das DEFC, pelo que o estudo e caracterização de todos os fatores que possam influenciar esta reação, é crucial.

O estudo de diferentes materiais utilizados como camadas de difusão também é uma sugestão a explorar, nomeadamente papel de carbono, MPL e ELAT, uma vez que nesta dissertação apenas se estudou o efeito do uso de tecido de carbono.

Sugere-se também a investigação de placas coletoras com designs diferentes no que diz respeito à sua configuração e mesmo ao material condutor de que são feitas, pois isso terá uma influência direta no transporte de reagentes e eletrões, podendo ou não facilitá-lo, o que se refletirá diretamente no desempenho da célula.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **SANTOS, FERNANDO ANTÓNIO CASTILHO MAMEDE DOS e SANTOS, FERNANDO MIGUEL SOARES MAMEDE DOS.** Células de Combustível. *Células de Combustível*. Viseu : Instituto Superior Politécnico de Viseu.
2. **Almeida, Aníbal Traça de e Moura, Pedro Soares.** Hidrogénio e Células de Combustível. *Gazeta da Física*.
3. **EG&G Technical Services, Inc.** Fuel Cell Handbook (seventh edition). Morgantown, West Virginia : U.S. Department of Energy: Office of Fossil Energy , 2004.
4. *Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações.* **Roberto Salgado Amado, Luiz Fernando Brum Malta, Francisco M. S. Garrido e Marta Eloisa Medeiros.** Rio de Janeiro : Química Nova, 2007, Vol. 30.
5. **Cunha, Edgar Ferrari da.** Avaliação e Aplicação de Tecnologias de Células de Combustível Tipo PEMFC Desenvolvidas no IPEN em um Módulo de 500We de Potência Nominal. *Tese de Doutorado (PhD)*. São Paulo- Brasil : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Universidade de São Paulo, 2009.
6. *Fuel Cells: History and Updating. A walk along two centuries.* **Andújar, J. M. e Segura, F.** s.l. : Elsevier, 2009, Vol. 13.
7. **L.Carrette, K.A.Friedrich e U.Stimming.** Fuel Cells . *Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. 2001. Vol. 1.
8. *Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC.* **Perles, Carlos E.** São Paulo- Brasil : Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008, Vol. 18.
9. **Barbir, Frano.** *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. San Diego, Califórnia, USA : Elsevier, 2013.
10. **Mesquita, Luís e Gouveia, Nuno.** Células de Combustível - "Hydrogen Fuel Cells". s.l. : INPI: Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2011.
11. Methanol Institute. [Online] <http://www.methanol.org/Energy/Fuel-Cells.aspx>.
12. **Larminie, James e Dicks, Andrew.** *Fuel Cell Systems Explained*. s.l. : Wiley, 2003.
13. *Performance of a Passive Direct Ethanol Fuel Cell.* **J.P.Pereira, et al., et al.** Porto : Elsevier, 2013.
14. *Catalysis for direct ethanol fuel cells.* **Antolini, Ermete.** Genova : Elsevier, 2007.

15. *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells*. **Song, Shuqin e Tsiakaras, Panagiotis**. Greece : Elsevier, 2005.
16. **Brouzgou, A., Podias, A. e Tsiakaras, P.** PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. Greece : Springer, 2012.
17. *Experimental Investigation of a Passive Direct Methanol Fuel Cell with 100cm² active areas*. **Yousefi, Sasan e Ganji, Davood Domiri**. Irão : Elsevier, 2012.
18. **Pereira, Joana Patrícia Carvalho**. Células de Combustível Passivas de Etanol Direto: estudos de modelação. Aveiro : PhD Thesis, 2013.
19. **Battirola, Liliane C., et al., et al.** Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles. São Paulo : Elsevier, 2013.
20. **M.Z.F.Kamarudin, et al., et al.** Review: Direct Ethanol Fuel Cells. Malásia : Elsevier, 2012.
21. **O'Hayre, R.P.** *Fuel Cells Fundamentals*. s.l. : John Wiley & Sons, 2006.
22. *Cross-over and performance modeling of the liquid-feed Polymer Eletrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells*. **N.S.Suresh e S.Jayanti**. s.l. : Elsevier, 2011, Vol. 36.
23. *Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab*. **Spiegel, C.** s.l. : Elsevier, 2008.
24. *Effect of support materials on the performance of direct ethanol fuel cell anode catalyst*. **Goel, Jyoti e Basu, Suddhasatwa**. s.l. : Elsevier, 2014.
25. *he effect of ethanol concentracion on direct ethanol fuel cell performance and produtct distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy*. **Assunção, M.H.M.T, et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2013.
26. **Zhang, J.** PEM Fuel Cell Eletrocatalystics and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. s.l. : Springer-Verlag, 2008.
27. *The role of an anode microporous layer in direct ethanol fuel cells at different ethanol concentrations*. **Ekdharmasuit, Panuwat, Therdthianwong, Apichai e Therdthianwong, Supaporn**. Tailândia : Elsevier, 2013.
28. *A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer eletrolyte membrane fuel cell performance*. **Andreadis, J.M., Podias, A.K.M. e P.E.Tsiakaras**. Grécia : Elsevier, 2009.
29. *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. **Zhoua, Weijiang, et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2003.

30. *High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalytic layer*. **Wang, Q., et al., et al.** China : Elsevier, 2007.
31. *Investigations of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC)*. **Heysiattalab, Saeed, et al., et al.** Irão : Elsevier, 2010.
32. *Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC*. **Song, S., et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2005.

APÊNDICE A

Resultados: Efeito da preparação da Membrana

A.1: Deposição por pressão

Tabela A. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por pressão, para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,420	0	0,402	0,411	0	0	0
1	0,272	1	0,292	0,282	0,0980	0,282	0,03
2	0,184	2	0,210	0,197	0,196	0,394	0,04
3	0,111	3	0,142	0,127	0,294	0,380	0,04
4	0,080	4	0,092	0,086	0,392	0,344	0,03

Tabela A. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por pressão, para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,401	0	0,415	0,408	0	0	0
1	0,346	1	0,348	0,347	0,0980	0,347	0,0340
2	0,304	2	0,299	0,302	0,196	0,603	0,0591
3	0,271	3	0,261	0,266	0,294	0,798	0,0782
4	0,244	4	0,229	0,237	0,392	0,946	0,0927
5	0,221	5	0,201	0,211	0,490	1,06	0,103
6	0,200	6	0,177	0,189	0,588	1,13	0,111
7	0,180	7	0,157	0,169	0,686	1,18	0,116
8	0,162	8	0,136	0,149	0,784	1,19	0,117
9	0,144	9	0,118	0,131	0,882	1,179	0,116
10	0,128	10	0,095	0,112	0,980	1,115	0,109
15	0,084	15	-	0,042	1,47	0,63	0,0618

A.2: Deposição por spray

Tabela A. 3: Valores das massas e cargas de catalisador depositadas nas membranas elaboradas pela técnica de deposição por spray.

	Membrana (20%/20%)	Membrana (40%/20%)
Peso da membrana (g)	3,3511	4,1068

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

Peso da membrana + Catalisador Bimetálico (g)	3,4179	4,1567
Peso da membrana + Catalisador Monometálico (g)	3,4077	4,1750
Massa de Catalisador Bimetálico Depositada (mg)	66,8	49,9
Massa de Catalisador Monometálico Depositada (mg)	56,6	68,2
Carga de Catalisador Bimetálico Depositada (mg/cm ²)	2,672	1,996
Carga de Catalisador Monometálico Depositada (mg/cm ²)	2,264	2,728

Tabela A. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por spray, para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,517	0	0,505	0,511	0	0	0
1	0,457	1	0,441	0,449	0,0980	0,449	0,0440
2	0,408	2	0,391	0,400	0,196	0,799	0,0783
3	0,366	3	0,347	0,357	0,294	1,07	0,105
4	0,329	4	0,308	0,319	0,392	1,27	0,125
5	0,294	5	0,274	0,284	0,490	1,42	0,139
6	0,262	6	0,242	0,252	0,588	1,51	0,148
7	0,232	7	0,213	0,223	0,686	1,56	0,153
8	0,204	8	0,186	0,195	0,784	1,56	0,153
9	0,177	9	0,161	0,169	0,882	1,52	0,149
10	0,152	10	0,137	0,145	0,980	1,45	0,142
15	0,032	15	0,031	0,0315	1,47	0,473	0,046

Tabela A. 5: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana preparada por deposição por spray, para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,500	0	0,518	0,509	0	0	0
1	0,467	1	0,459	0,463	0,0980	0,463	0,0454
2	0,389	2	0,411	0,400	0,196	0,800	0,0784
3	0,347	3	0,369	0,358	0,294	1,07	0,105
4	0,311	4	0,333	0,322	0,392	1,29	0,126
5	0,279	5	0,300	0,290	0,490	1,45	0,142
6	0,249	6	0,270	0,260	0,588	1,56	0,153
7	0,223	7	0,243	0,233	0,686	1,63	0,160
8	0,198	8	0,217	0,208	0,784	1,66	0,163
9	0,176	9	0,193	0,185	0,882	1,66	0,163
10	0,154	10	0,169	0,162	0,980	1,62	0,158

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

15	0,043	15	0,061	0,0520	1,47	0,780	0,0765
----	-------	----	-------	--------	------	-------	--------

APÊNDICE B

Resultados: Efeito da Concentração de Etanol

B.1: Concentração 1M

Tabela B. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,475	0	0,476	0,476	0	0	0
1	0,463	1	0,463	0,463	0,0980	0,463	0,0454
2	0,447	2	0,447	0,447	0,196	0,894	0,0876
3	0,431	3	0,433	0,432	0,294	1,30	0,127
4	0,414	4	0,417	0,416	0,392	1,66	0,163
5	0,393	5	0,395	0,394	0,490	1,97	0,193
6	0,366	6	0,365	0,366	0,588	2,19	0,215
7	0,332	7	0,334	0,333	0,686	2,33	0,229
8	0,292	8	0,282	0,287	0,784	2,30	0,225
9	0,267	9	0,255	0,261	0,882	2,35	0,230
10	0,244	10	0,220	0,232	0,980	2,32	0,227
15	0,161	15	0,145	0,153	1,47	2,30	0,225
20	0,092	20	0,061	0,0765	1,96	1,53	0,150

B.2: Concentração 2M

Tabela B. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,462	0	0,460	0,461	0	0	0
1	0,452	1	0,451	0,452	0,0980	0,452	0,0443
2	0,438	2	0,441	0,440	0,196	0,879	0,0862
3	0,429	3	0,428	0,429	0,294	1,29	0,126
4	0,417	4	0,416	0,417	0,392	1,67	0,163
5	0,405	5	0,406	0,406	0,490	2,03	0,199
6	0,392	6	0,394	0,393	0,588	2,36	0,231
7	0,375	7	0,379	0,377	0,686	2,64	0,259
8	0,348	8	0,357	0,353	0,784	2,82	0,276

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

9	0,319	9	0,315	0,317	0,882	2,85	0,280
10	0,288	10	0,269	0,279	0,980	2,79	0,273
15	0,217	15	0,195	0,206	1,47	3,09	0,303
0,02	0,114	0,02	0,124	0,119	1,96	2,38	0,233
0,025	0,066	0,025	0,058	0,0620	2,45	1,55	0,152

B.3: Concentração 3M

Tabela B. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 3M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,416	0	0,442	0,429	0	0	0
1	0,398	1	0,419	0,409	0,0980	0,409	0,0400
2	0,377	2	0,396	0,387	0,196	0,773	0,0758
3	0,355	3	0,366	0,361	0,294	1,08	0,106
4	0,329	4	0,311	0,320	0,392	1,28	0,125
5	0,288	5	0,272	0,280	0,490	1,40	0,137
6	0,246	6	0,240	0,243	0,588	1,46	0,143
7	0,201	7	0,213	0,207	0,686	1,45	0,142
8	0,156	8	0,171	0,164	0,784	1,31	0,128
9	0,130	9	0,142	0,136	0,882	1,22	0,120
10	0,106	10	0,116	0,111	0,980	1,11	0,109
15	0,031	15	0,051	0,0410	1,47	0,615	0,0603

B.4: Concentração 4M

Tabela B. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a concentração 4M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,422	0	0,410	0,416	0	0	0
1	0,378	1	0,390	0,384	0,0980	0,384	0,0376
2	0,351	2	0,346	0,349	0,196	0,697	0,0683
3	0,332	3	0,298	0,315	0,294	0,945	0,0926
4	0,280	4	0,253	0,267	0,392	1,07	0,105
5	0,221	5	0,199	0,210	0,490	1,05	0,103
6	0,192	6	0,175	0,184	0,588	1,10	0,108
7	0,160	7	0,149	0,155	0,686	1,08	0,106
0,008	0,133	0,008	0,123	0,128	0,784	1,02	0,100

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

0,009	0,107	0,009	0,103	0,105	0,882	0,945	0,0926
0,01	0,087	0,01	0,078	0,0825	0,980	0,825	0,0809

APÊNDICE C

Resultados: Efeito da Deposição do Catalisador

C.1: Deposição na GDL

Tabela C. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana com deposição do catalisador na GDL, para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,568	0	0,366	0,467	0	0	0
1	0,246	1	0,178	0,212	0,0980	0,212	0,0208
2	0,090	2	0,070	0,080	0,196	0,160	0,0157

Tabela C. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na GDL, para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,623	0	0,612	0,618	0	0	0
1	0,574	1	0,558	0,566	0,0980	0,566	0,0555
2	0,531	2	0,507	0,519	0,196	1,04	0,102
3	0,485	3	0,459	0,472	0,294	1,42	0,139
4	0,442	4	0,414	0,428	0,392	1,71	0,168
5	0,399	5	0,368	0,384	0,490	1,92	0,188
6	0,357	6	0,324	0,341	0,588	2,04	0,200
7	0,316	7	0,281	0,299	0,686	2,09	0,205
8	0,274	8	0,240	0,257	0,784	2,06	0,202
9	0,232	9	0,202	0,217	0,882	1,95	0,191
10	0,191	10	0,165	0,178	0,980	1,78	0,175
15	0,057	15	0,042	0,0495	1,47	0,743	0,0728

C.2: Deposição na membrana

Tabela C. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na mesma, para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,517	0	0,505	0,511	0	0	0
1	0,457	1	0,441	0,449	0,0980	0,449	0,0440

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

2	0,408	2	0,391	0,400	0,196	0,799	0,0783
3	0,366	3	0,347	0,357	0,294	1,07	0,105
4	0,329	4	0,308	0,319	0,392	1,27	0,125
5	0,294	5	0,274	0,284	0,490	1,42	0,139
6	0,262	6	0,242	0,252	0,588	1,51	0,148
7	0,232	7	0,213	0,223	0,686	1,56	0,153
8	0,204	8	0,186	0,195	0,784	1,56	0,153
9	0,177	9	0,161	0,169	0,882	1,52	0,149
10	0,152	10	0,137	0,145	0,980	1,45	0,142
15	0,032	15	0,031	0,0315	1,47	0,473	0,046

Tabela C. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com membrana com deposição do catalisador na mesma, para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Camadas de Difusão:** Tecido de Carbono (CC) no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,500	0	0,518	0,509	0	0	0
1	0,467	1	0,459	0,463	0,0980	0,463	0,0454
2	0,389	2	0,411	0,400	0,196	0,800	0,0784
3	0,347	3	0,369	0,358	0,294	1,07	0,105
4	0,311	4	0,333	0,322	0,392	1,29	0,126
5	0,279	5	0,300	0,290	0,490	1,45	0,142
6	0,249	6	0,270	0,260	0,588	1,56	0,153
7	0,223	7	0,243	0,233	0,686	1,63	0,160
8	0,198	8	0,217	0,208	0,784	1,66	0,163
9	0,176	9	0,193	0,185	0,882	1,66	0,163
10	0,154	10	0,169	0,162	0,980	1,62	0,158
15	0,043	15	0,061	0,0520	1,47	0,780	0,0765

APÊNDICE D

Resultados: Efeito da Espessura da GDL do ânodo

D.1: CC normal

Tabela D. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono de espessura normal para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,420	0	0,402	0,411	0	0	0
1	0,272	1	0,292	0,282	0,0980	0,282	0,03
2	0,184	2	0,210	0,197	0,196	0,394	0,04
3	0,111	3	0,142	0,127	0,294	0,380	0,04
4	0,080	4	0,092	0,086	0,392	0,344	0,03

Tabela D. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono de espessura normal para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,401	0	0,415	0,408	0	0	0
1	0,346	1	0,348	0,347	0,0980	0,347	0,0340
2	0,304	2	0,299	0,302	0,196	0,603	0,0591
3	0,271	3	0,261	0,266	0,294	0,798	0,0782
4	0,244	4	0,229	0,237	0,392	0,946	0,0927
5	0,221	5	0,201	0,211	0,490	1,06	0,103
6	0,200	6	0,177	0,189	0,588	1,13	0,111
7	0,180	7	0,157	0,169	0,686	1,18	0,116
8	0,162	8	0,136	0,149	0,784	1,19	0,117
9	0,144	9	0,118	0,131	0,882	1,179	0,116
10	0,128	10	0,095	0,112	0,980	1,115	0,109
15	0,084	15	-	0,042	1,47	0,63	0,0618

D.2: CC normal (+ grosso)

Tabela D. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono mais grosso para a concentração 1M. **Membrana:** Nafion 117; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

0	0,593	0	0,594	0,594	0,000	0,000	0
1	0,500	1	0,511	0,506	0,0980	0,506	0,0496
2	0,438	2	0,453	0,446	0,196	0,891	0,0874
3	0,390	3	0,406	0,398	0,294	1,19	0,117
4	0,348	4	0,366	0,357	0,392	1,43	0,140
5	0,311	5	0,331	0,321	0,490	1,61	0,157
6	0,278	6	0,299	0,289	0,588	1,73	0,170
7	0,249	7	0,271	0,260	0,686	1,82	0,178
8	0,222	8	0,246	0,234	0,784	1,87	0,184
9	0,197	9	0,222	0,210	0,882	1,89	0,185
10	0,174	10	0,199	0,187	0,980	1,87	0,183
15	0,076	15	0,089	0,083	1,47	1,24	0,121

Tabela D. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o tecido de carbono mais grosso para a concentração 2M. **Membrana:** Nafion 117; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 4 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,537	0	0,539	0,538	0	0	0
1	0,461	1	0,472	0,467	0,0980	0,467	0,0457
2	0,406	2	0,422	0,414	0,196	0,828	0,0812
3	0,364	3	0,383	0,374	0,294	1,12	0,110
4	0,329	4	0,350	0,340	0,392	1,36	0,133
5	0,299	5	0,320	0,310	0,490	1,55	0,152
6	0,272	6	0,293	0,283	0,588	1,70	0,166
7	0,248	7	0,270	0,259	0,686	1,81	0,178
8	0,226	8	0,247	0,237	0,784	1,89	0,185
9	0,206	9	0,227	0,217	0,882	1,95	0,191
10	0,187	10	0,208	0,198	0,980	1,98	0,194
15	0,106	15	0,127	0,117	1,47	1,748	0,171
20	0,041	20	0,056	0,0485	1,96	0,970	0,0951

APÊNDICE E

Resultados: Efeito da Espessura da Membrana

E.1: Nafion 212

Tabela E. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 212 para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,299	0	0,330	0,315	0	0	0
1	0,287	1	0,317	0,302	0,0980	0,302	0,0296
2	0,270	2	0,297	0,284	0,196	0,567	0,0556
3	0,247	3	0,273	0,260	0,294	0,780	0,0765
4	0,223	4	0,250	0,237	0,392	0,946	0,0927
5	0,202	5	0,228	0,215	0,490	1,08	0,105
6	0,184	6	0,210	0,197	0,588	1,18	0,116
7	0,167	7	0,193	0,180	0,686	1,26	0,124
8	0,152	8	0,178	0,165	0,784	1,32	0,129
9	0,137	9	0,164	0,151	0,882	1,35	0,133
10	0,124	10	0,151	0,138	0,980	1,38	0,135
15	0,082	15	0,106	0,0940	1,47	1,41	0,138

Tabela E. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 212 para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,338	0	0,351	0,345	0	0	0
1	0,315	1	0,326	0,321	0,0980	0,321	0,0314
2	0,289	2	0,296	0,293	0,196	0,585	0,0574
3	0,264	3	0,270	0,267	0,294	0,801	0,0785
4	0,245	4	0,249	0,247	0,392	0,988	0,0969
5	0,232	5	0,231	0,232	0,490	1,16	0,113
6	0,210	6	0,217	0,214	0,588	1,28	0,126
7	0,196	7	0,203	0,200	0,686	1,40	0,137
8	0,183	8	0,195	0,189	0,784	1,51	0,148
9	0,171	9	0,179	0,175	0,882	1,58	0,154
10	0,160	10	0,168	0,164	0,980	1,64	0,161
15	0,122	15	0,130	0,126	1,47	1,89	0,185
20	0,089	20	0,097	0,0930	1,96	1,86	0,182

E.2: Nafion 115

Tabela E. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 115 para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,582	0	0,623	0,603	0	0	0
1	0,524	1	0,569	0,547	0,0980	0,547	0,0536
2	0,470	2	0,511	0,491	0,196	0,981	0,0962
3	0,432	3	0,461	0,447	0,294	1,34	0,131
4	0,404	4	0,426	0,415	0,392	1,66	0,163
5	0,381	5	0,399	0,390	0,490	1,95	0,191
6	0,364	6	0,38	0,372	0,588	2,23	0,219
7	0,349	7	0,365	0,357	0,686	2,50	0,245
8	0,336	8	0,351	0,344	0,784	2,75	0,269
9	0,325	9	0,340	0,333	0,882	2,99	0,293
10	0,314	10	0,331	0,323	0,980	3,23	0,316
15	0,273	15	0,291	0,282	1,47	4,23	0,415
20	0,241	20	0,262	0,252	1,96	5,03	0,493
25	0,212	25	0,226	0,219	2,45	5,48	0,537
30	0,188	30	0,206	0,197	2,94	5,91	0,579
35	0,16	35	0,176	0,168	3,43	5,88	0,576
40	0,133	40	0,147	0,140	3,92	5,60	0,549
45	0,107	45	0,117	0,112	4,41	5,04	0,494
50	0,076	50	0,091	0,0835	4,90	4,18	0,409

Tabela E. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 115 para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,575	0	0,552	0,564	0	0	0
1	0,503	1	0,483	0,493	0,0980	0,493	0,0483
2	0,443	2	0,430	0,437	0,196	0,873	0,0856
3	0,403	3	0,392	0,398	0,294	1,19	0,117
4	0,376	4	0,365	0,371	0,392	1,48	0,145
5	0,355	5	0,344	0,350	0,490	1,75	0,171
6	0,340	6	0,329	0,335	0,588	2,01	0,197
7	0,327	7	0,316	0,322	0,686	2,25	0,221
8	0,316	8	0,305	0,311	0,784	2,48	0,244
9	0,307	9	0,295	0,301	0,882	2,71	0,266
10	0,298	10	0,286	0,292	0,980	2,92	0,286
15	0,263	15	0,252	0,258	1,47	3,86	0,379

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

20	0,239	20	0,226	0,233	1,96	4,65	0,456
25	0,218	25	0,205	0,212	2,45	5,29	0,518
30	0,198	30	0,187	0,193	2,94	5,78	0,566
35	0,180	35	0,168	0,174	3,43	6,09	0,597
40	0,162	40	0,151	0,157	3,92	6,26	0,614
45	0,144	45	0,134	0,139	4,41	6,26	0,613
50	0,126	50	0,117	0,122	4,90	6,08	0,596
55	0,108	55	0,101	0,105	5,39	5,75	0,563
60	0,084	60	0,072	0,0780	5,88	4,68	0,459

E.3: Nafion 117

Tabela E. 5: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 117 para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,563	0	0,596	0,579	0	0	0
5	0,393	5	0,415	0,404	0,490	2,02	0,198
10	0,351	10	0,351	0,351	0,980	3,51	0,344
15	0,328	15	0,315	0,322	1,47	4,82	0,473
20	0,307	20	0,289	0,298	1,96	5,96	0,584
25	0,288	25	0,265	0,277	2,45	6,91	0,678
30	0,268	30	0,247	0,258	2,94	7,73	0,757
35	0,249	35	0,228	0,239	3,43	8,35	0,818
40	0,230	40	0,211	0,221	3,92	8,82	0,865
50	0,196	50	0,178	0,187	4,90	9,35	0,917
60	0,163	60	0,147	0,155	5,88	9,30	0,912
70	0,129	70	0,117	0,123	6,86	8,61	0,844
80	0,085	80	0,084	0,0845	7,84	6,76	0,663

Tabela E. 6: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a membrana Nafion 117 para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,604	0	0,610	0,607	0	0	0
5	0,481	5	0,525	0,503	0,490	2,52	0,247
10	0,393	10	0,445	0,419	0,980	4,19	0,411
15	0,343	15	0,385	0,364	1,47	5,46	0,535
20	0,313	20	0,344	0,329	1,96	6,57	0,644
25	0,291	25	0,298	0,295	2,45	7,36	0,722
30	0,273	30	0,280	0,277	2,94	8,30	0,813

Otimização de Células de Combustível com Alimentação Passiva de Etanol Direto para Aplicações Portáteis

35	0,256	35	0,261	0,259	3,43	9,04	0,887
40	0,240	40	0,244	0,242	3,92	9,68	0,949
50	0,212	50	0,215	0,214	4,90	10,7	1,05
60	0,187	60	0,189	0,188	5,88	11,3	1,11
70	0,162	70	0,164	0,163	6,86	11,4	1,12
80	0,139	80	0,140	0,140	7,84	11,2	1,09
90	0,115	90	0,117	0,116	8,82	10,4	1,02
100	0,084	100	0,087	0,086	9,80	8,55	0,838

APÊNDICE F

Resultados: Efeito do Metal utilizado como catalisador no Ânodo

F.1: Catalisador: Pt-Ru/CB

Tabela F. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt/Ru do lado do ânodo para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,590	0	0,610	0,600	0	0	0
5	0,555	5	0,571	0,563	0,490	2,82	0,276
10	0,515	10	0,511	0,513	0,980	5,13	0,503
20	0,438	20	0,437	0,438	1,96	8,75	0,858
40	0,354	40	0,358	0,356	3,92	14,2	1,40
60	0,296	60	0,306	0,301	5,88	18,1	1,77
80	0,259	80	0,265	0,262	7,84	21,0	2,05
100	0,228	100	0,231	0,230	9,80	23,0	2,25
120	0,192	120	0,198	0,195	11,8	23,4	2,29
140	0,160	140	0,167	0,164	13,7	22,9	2,24
160	0,129	160	0,135	0,132	15,7	21,1	2,07
180	0,109	180	0,107	0,108	17,6	19,4	1,91

Tabela F. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Ru/CB do lado do ânodo para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,607	0	0,605	0,606	0	0	0
5	0,564	5	0,558	0,561	0,490	2,81	0,275
10	0,509	10	0,499	0,504	0,980	5,04	0,494
20	0,439	20	0,429	0,434	1,96	8,68	0,851
40	0,366	40	0,356	0,361	3,92	14,4	1,42
60	0,321	60	0,312	0,317	5,88	19,0	1,86
80	0,283	80	0,275	0,279	7,84	22,3	2,19
100	0,254	100	0,248	0,251	9,80	25,1	2,46
120	0,233	120	0,228	0,231	11,8	27,7	2,71
140	0,205	140	0,199	0,202	13,7	28,3	2,77
160	0,183	160	0,177	0,180	15,7	28,8	2,82
180	0,161	180	0,154	0,158	17,6	28,4	2,78
200	0,139	200	0,130	0,135	19,6	26,9	2,64

F.2: Catalisador: Pt-Sn/CB

Tabela F. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Sn/CB do lado do ânodo para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,517	0	0,505	0,511	0	0	0
1	0,457	1	0,441	0,449	0,098	0,449	0,044
2	0,408	2	0,391	0,400	0,196	0,799	0,078
3	0,366	3	0,347	0,357	0,294	1,07	0,105
4	0,329	4	0,308	0,319	0,392	1,27	0,125
5	0,294	5	0,274	0,284	0,490	1,42	0,139
6	0,262	6	0,242	0,252	0,588	1,51	0,148
7	0,232	7	0,213	0,223	0,686	1,56	0,153
8	0,204	8	0,186	0,195	0,784	1,56	0,153
9	0,177	9	0,161	0,169	0,882	1,52	0,149
10	0,152	10	0,137	0,145	0,980	1,45	0,142
15	0,032	15	0,031	0,0315	1,47	0,473	0,046

Tabela F. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com o catalisador Pt-Sn/CB do lado do ânodo para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,500	0	0,518	0,509	0	0	0
1	0,467	1	0,459	0,463	0,098	0,463	0,0454
2	0,389	2	0,411	0,400	0,196	0,800	0,0784
3	0,347	3	0,369	0,358	0,294	1,07	0,105
4	0,311	4	0,333	0,322	0,392	1,29	0,126
5	0,279	5	0,300	0,290	0,490	1,45	0,142
6	0,249	6	0,270	0,260	0,588	1,56	0,153
7	0,223	7	0,243	0,233	0,686	1,63	0,160
8	0,198	8	0,217	0,208	0,784	1,66	0,163
9	0,176	9	0,193	0,185	0,882	1,66	0,163
10	0,154	10	0,169	0,162	0,980	1,62	0,158
15	0,043	15	0,061	0,052	1,47	0,780	0,0765

APÊNDICE G

Resultados: Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo

G.1: 4 mg/cm² Pt/CB

Tabela G. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior carga de catalisador do lado do cátodo para a concentração 1M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,590	0	0,610	0,600	0	0	0
5	0,555	5	0,571	0,563	0,490	2,82	0,276
10	0,515	10	0,511	0,513	0,980	5,13	0,503
20	0,438	20	0,437	0,438	1,96	8,75	0,858
40	0,354	40	0,358	0,356	3,92	14,2	1,40
60	0,296	60	0,306	0,301	5,88	18,1	1,77
80	0,259	80	0,265	0,262	7,84	21,0	2,05
100	0,228	100	0,231	0,230	9,80	23,0	2,25
120	0,192	120	0,198	0,195	11,8	23,4	2,29
140	0,160	140	0,167	0,164	13,7	22,9	2,24
160	0,129	160	0,135	0,132	15,7	21,1	2,07
180	0,109	180	0,107	0,108	17,6	19,4	1,91

Tabela G. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior carga de catalisador do lado do cátodo para a concentração 2M.; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 4 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,607	0	0,605	0,606	0	0	0
5	0,564	5	0,558	0,561	0,490	2,81	0,275
10	0,509	10	0,499	0,504	0,980	5,04	0,494
20	0,439	20	0,429	0,434	1,96	8,68	0,851
40	0,366	40	0,356	0,361	3,92	14,4	1,42
60	0,321	60	0,312	0,317	5,88	19,0	1,86
80	0,283	80	0,275	0,279	7,84	22,3	2,19
100	0,254	100	0,248	0,251	9,80	25,1	2,46
120	0,233	120	0,228	0,231	11,8	27,7	2,71
140	0,205	140	0,199	0,202	13,7	28,3	2,77
160	0,183	160	0,177	0,180	15,7	28,8	2,82
180	0,161	180	0,154	0,158	17,6	28,4	2,78
200	0,139	200	0,130	0,135	19,6	26,9	2,64

G.2: 2 mg/cm² Pt/CB

Tabela G. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor carga de catalisador do lado do cátodo, para a concentração 1M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,563	0	0,596	0,580	0	0	0
5	0,393	5	0,415	0,404	0,490	2,02	0,198
10	0,351	10	0,351	0,351	0,980	3,51	0,344
15	0,328	15	0,315	0,322	1,47	4,82	0,473
20	0,307	20	0,289	0,298	1,96	5,96	0,584
25	0,288	25	0,265	0,277	2,45	6,91	0,678
30	0,268	30	0,247	0,258	2,94	7,73	0,757
35	0,249	35	0,228	0,239	3,43	8,35	0,818
40	0,230	40	0,211	0,221	3,92	8,82	0,865
50	0,196	50	0,178	0,187	4,90	9,35	0,917
60	0,163	60	0,147	0,155	5,88	9,30	0,912
70	0,129	70	0,117	0,123	6,86	8,61	0,844
80	0,085	80	0,084	0,085	7,84	6,76	0,663

Tabela G. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor carga de catalisador do lado do cátodo, para a concentração 2M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² Pt-Ru/CB; Cátodo- 2 mg/cm² Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,604	0	0,610	0,607	0	0	0
5	0,481	5	0,525	0,503	0,490	2,52	0,247
10	0,393	10	0,445	0,419	0,980	4,19	0,411
15	0,343	15	0,385	0,364	1,47	5,46	0,535
20	0,313	20	0,344	0,329	1,96	6,57	0,644
25	0,291	25	0,298	0,295	2,45	7,36	0,722
30	0,273	30	0,280	0,277	2,94	8,30	0,813
35	0,256	35	0,261	0,259	3,43	9,05	0,887
40	0,240	40	0,244	0,242	3,92	9,68	0,949
50	0,212	50	0,215	0,214	4,90	10,7	1,05
60	0,187	60	0,189	0,188	5,88	11,3	1,11
70	0,162	70	0,164	0,163	6,86	11,4	1,12
80	0,139	80	0,140	0,140	7,84	11,2	1,09
90	0,115	90	0,117	0,116	8,82	10,4	1,02
100	0,084	100	0,087	0,086	9,80	8,55	0,838

APÊNDICE H

Resultados: Efeito da Percentagem de Catalisador no Ânodo

H.1: 4 mg/cm² Pt-Sn/CB (40%)

Tabela H. 1: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 1M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,475	0	0,476	0,476	0	0	0
1	0,463	1	0,463	0,463	0,0980	0,463	0,0454
2	0,447	2	0,447	0,447	0,196	0,894	0,0876
3	0,431	3	0,433	0,432	0,294	1,30	0,127
4	0,414	4	0,417	0,416	0,392	1,66	0,163
5	0,393	5	0,395	0,394	0,490	1,97	0,193
6	0,366	6	0,365	0,366	0,588	2,19	0,215
7	0,332	7	0,334	0,333	0,686	2,33	0,229
8	0,292	8	0,282	0,287	0,784	2,30	0,225
9	0,267	9	0,255	0,261	0,882	2,35	0,230
10	0,244	10	0,220	0,232	0,980	2,32	0,227
15	0,161	15	0,145	0,153	1,47	2,30	0,225
20	0,092	20	0,061	0,0765	1,96	1,53	0,150

Tabela H. 2: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a maior percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 2M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 40%Pt-40%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,462	0	0,460	0,461	0	0	0
1	0,452	1	0,451	0,452	0,0980	0,452	0,0443
2	0,438	2	0,441	0,440	0,196	0,879	0,0862
3	0,429	3	0,428	0,429	0,294	1,29	0,126
4	0,417	4	0,416	0,417	0,392	1,67	0,163
5	0,405	5	0,406	0,406	0,490	2,03	0,199
6	0,392	6	0,394	0,393	0,588	2,36	0,231
7	0,375	7	0,379	0,377	0,686	2,64	0,259
8	0,348	8	0,357	0,353	0,784	2,82	0,276
9	0,319	9	0,315	0,317	0,882	2,85	0,280
10	0,288	10	0,269	0,279	0,980	2,79	0,273
15	0,217	15	0,195	0,206	1,47	3,09	0,303
20	0,114	20	0,124	0,119	1,96	2,38	0,233
25	0,066	25	0,058	0,0620	2,45	1,55	0,152

H.2: 4 mg/cm² Pt-Sn/CB (20%)

Tabela H. 3: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 1M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,517	0	0,505	0,511	0	0	0
1	0,457	1	0,441	0,449	0,0980	0,449	0,0440
2	0,408	2	0,391	0,400	0,196	0,799	0,0783
3	0,366	3	0,347	0,357	0,294	1,07	0,105
4	0,329	4	0,308	0,319	0,392	1,27	0,125
5	0,294	5	0,274	0,284	0,490	1,42	0,139
6	0,262	6	0,242	0,252	0,588	1,51	0,148
7	0,232	7	0,213	0,223	0,686	1,56	0,153
8	0,204	8	0,186	0,195	0,784	1,56	0,153
9	0,177	9	0,161	0,169	0,882	1,52	0,149
10	0,152	10	0,137	0,145	0,980	1,45	0,142
15	0,032	15	0,031	0,0315	1,47	0,473	0,046

Tabela H. 4: Valores de Intensidade, Tensão, Corrente Específica, Potência e Potência Específica dos ensaios realizados com a menor percentagem de catalisador no ânodo, para a concentração 2M; **Camadas de Difusão:** CC normal no ânodo e no cátodo; **Carga Catalisador:** Ânodo- 4 mg/cm² 20%Pt-20%Sn/CB; Cátodo- 2 mg/cm² 20%Pt/CB.

Ensaio 1		Ensaio 2					
Intensidade (mA)	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Tensão (V)	Tensão Média (V)	Corrente Específica (mA/cm ²)	Potência (mW)	Potência Específica (mW/cm ²)
0	0,500	0	0,518	0,509	0	0	0
1	0,467	1	0,459	0,463	0,0980	0,463	0,0454
2	0,389	2	0,411	0,400	0,196	0,800	0,0784
3	0,347	3	0,369	0,358	0,294	1,07	0,105
4	0,311	4	0,333	0,322	0,392	1,29	0,126
5	0,279	5	0,300	0,290	0,490	1,45	0,142
6	0,249	6	0,270	0,260	0,588	1,56	0,153
7	0,223	7	0,243	0,233	0,686	1,63	0,160
8	0,198	8	0,217	0,208	0,784	1,66	0,163
9	0,176	9	0,193	0,185	0,882	1,66	0,163
10	0,154	10	0,169	0,162	0,980	1,62	0,158
15	0,043	15	0,061	0,052	1,47	0,780	0,0765